

**Universidade Federal de Sergipe**  
**Centro de Ciências Exatas e Tecnologia**  
**Departamento de Física - Núcleo de Pós-Graduação em Física**

**Janaelson Abilio da Silva**

**Dissertação de Mestrado**

**Estudo espectroscópico de Cristais  $\text{Eu}^{3+}:\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$  (TR=Y, La, Gd, Lu)  
através de modelos de campo cristalino**

São Cristóvão/SE

2016

**Janaelson Abilio da Silva**

**Estudo espectroscópico de Cristais  $\text{Eu}^{3+}:\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$  (TR=Y, La, Gd, Lu)  
através de modelos de campo cristalino**

Dissertação de mestrado apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe, como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em física

Orientador: Prof. Dr. Marcos Antonio Couto dos Santos

São Cristóvão/SE

2016

## **DEDICATÓRIA**

Aos **MEUS PAIS**, que foram os principais responsáveis por eu ter chegado até aqui. Apesar de todas as dificuldades, eles sempre me incentivaram e apoiaram minhas decisões, sendo minha referência de humildade, determinação e coragem.

Aos **MEUS IRMÃOS**, por terem me dado apoio moral, incentivo e serem meus companheiros, estando sempre do meu lado nos momentos mais difíceis.

A **MÔNICA**, pelo carinho e o incentivo dispensado.

Aos **MEUS AMIGOS**, que me ajudaram em todas as dificuldades encontradas nos momentos mais difíceis que vivi nesse período em Aracaju, e que direto ou indiretamente contribuíram para realização desse trabalho.

## FOLHA DE APROVAÇÃO

Esta dissertação foi julgada adequada como TRABALHO DE MESTRADO no curso de mestrado em física, e aprovada em sua forma final pela banca examinadora.

Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. Marcos A. Couto dos Santos

---

Prof. Dr. Oscar Manoel Loureiro Malta

---

Prof. Dr. Ronaldo Santos da Silva

São Cristóvão/SE

2016

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais por terem me proporcionado a oportunidade de estudar e realizar todos meus objetivos.

Ao Prof. Marcos Couto por ter colaborado de forma fundamental para elaboração desse trabalho, por ter sido sempre solícito sempre que precisei de orientação.

A todos os professores que fizeram parte de minha formação, pelos conhecimentos compartilhados, conselhos, incentivo e companheirismo.

Aos amigos do departamento: João (Filosofo), Osmar (Chupeta), Marcos (Baiano), Iuri (Cafú), Gildivan (Gordinho), Gilbeto (Boyzinho), Jeferson (Jefinho), Nevyton (Dominado), Adolfo (Abelhinha), Ilza (Docinho), Ronaldo, Raiane, Bruno, Julyanne, Sabrina e Anselmo.

A Sheldon Cooper e Chaves pelos momentos de descontração.

Enfim, a todos que participaram direta ou indiretamente na realização do presente trabalho de pesquisa.

*“A natureza é um enorme jogo de xadrez disputado por deuses, e que temos o privilégio de observar. As regras do jogo são o que chamamos de física fundamental, e compreender essas regras é a nossa meta”.*

***Richard Feynman***

## RESUMO

Os elementos terras raras vêm ganhando notoriedade nas mais diversas áreas de interesse tecnológico e científico, principalmente em função das suas características luminescentes. Nesse trabalho foi realizado um estudo do desdobramento dos mutiplos de energia  ${}^7F_1$  e  ${}^5D_1$  dos compostos  $\text{Eu:TR}_2\text{O}_2\text{S}$  ( $\text{TR} = \text{La, Gd, Y e Lu}$ ). Foram utilizados três modelos: o eletrostático de cargas pontuais (PCEM), de recobrimento simples (SOM) e o método dos vizinhos equivalentes (MENN). Utilizando os dados das coordenadas da estrutura do sítio luminescente. Foram realizadas previsões utilizando os modelos citados, dos parâmetros de força e campo cristalino, fatores de carga e recobrimento, intensidades dos níveis de energia e desdobramento para ambos os multipletos. O PCEM apresentou para todas estruturas resultados discrepantes em relação aos valores desejados, o mesmo comportamento observamos quando utilizado o SOM. O MENN, usando dados fenomenológico, para todos os compostos, foi o modelo que reproduziu satisfatoriamente os valores encontrados na literatura.

Palavras Chaves: Oxi-sulfetos dopados com európio, desdobramento dos multipletos  ${}^7F_1$  e  ${}^5D_1$ .

## ABSTRACT

In this paper we present a study of the energy position and splitting of the  $^7F_1$  and  $^5D_1$  multiplets of the  $\text{Eu}^{3+}$  ion in the  $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$  ( $\text{TR} = \text{La, Gd, Y and Lu}$ ) compounds. Three models were used, namely, the point charge electrostatic model, the simple overlap model and the method of equivalent nearest neighbours. Using the coordinates of the luminescent site, predictions of the crystal field parameters and the crystal field strength parameter and position and splitting of energy levels were performed. The electrostatic model presented good predictions only from a qualitative point of view, as expected. The same behaviour was observed when using the simple overlap model, if the charge factors entered are equal to the valence of the nearest neighbours. Using the method and a phenomenological fitting of the charge factors, in addition to satisfactory reproduction of the data in the literature, it was observed that the dependency charge factor versus distance follows the model of Malta et al 2000, and shows increase or decrease according to the sign of the  $B_0^2$  parameter.

**Key Words:** Oxi-sulfides doped with europium, of simple overlap model, the method of equivalent neighbours, energy of the  $^7F_1$  and  $^5D_1$  multiplets.



## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	2
1.1	Terras Raras .....	2
1.2	OBJETIVOS .....	8
1.2.1	<i>Objetivos Gerais</i> .....	8
1.2.2	<i>Objetivos Específicos</i> .....	8
1.3	Importância do trabalho .....	8
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E METODOLOGIA .....	11
2.1	Teoria de Campo Cristalino .....	11
2.2	Hamiltoniano do Campo Cristalino .....	11
2.3	Parâmetro de Força do Campo Cristalino $N_V$ .....	15
2.4	Subníveis de Energia dos Multipletos $^7F_1$ e $^5D_1$ .....	17
2.5	Modelo eletrostático das cargas pontuais .....	17
2.6	Modelo de Recobrimento Simples .....	19
2.7	Método dos Vizinhos Equivalentes .....	21
2.8	Metodologia .....	21
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	23
3.1	Cristais Dopados com $\text{Eu}^{3+}$ .....	23
3.1.1	<i>Eu:La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S</i> .....	23
3.1.2	<i>Desdobramento dos níveis de energia dos multipletos <math>^7F_1</math> e <math>^5D_1</math> em função do fator de carga <math>gO_1</math> (Eu:La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S)</i> .....	29
3.1.3	<i>Eu:Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S</i> .....	31
3.1.4	<i>Desdobramentos dos níveis de energia dos multipletos <math>^7F_1</math> e <math>^5D_1</math> em função do fator de carga <math>gO_1</math> (Eu:Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S)</i> .....	33
3.1.5	<i>Eu:Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S</i> .....	35
3.1.6	<i>Desdobramento do multipletos <math>^7F_1</math> em função do fator de carga (Eu:Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S)</i> .....	36
3.1.7	<i>Eu:Lu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S</i> .....	38
3.1.8	<i>Desdobramentos dos níveis de energia dos multipletos <math>^7F_1</math> e <math>^5D_1</math> em função do fator de carga <math>gO_1</math> (Eu:Lu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S)</i> .....	40
3.1.9	<i>Parâmetro de campo cristalino <math>B_{02}</math> em função do Lantanídeo central.</i> .....	42
4	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....	45
5	REFERÊNCIAS .....	47

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Probabilidade radial em função dos orbitais [6]. .....	4
Figura 2. Níveis de energia dos íons $Ln^3$ na matriz $LaCl_3$ [9] .....	5
Figura 3. Relação entre o espectro de emissão e o tipo de simetria do sítio [16]. .....	7
Figura 4. Comparação da intercidade dos termos da Hamiltoniana. ....	12
Figura 5. Posições das cargas dos íons ligantes em relação ao íon terra rara. ....	18
Figura 6. Posição relativa dos fatores de carga no modelo SOM. ....	19
Figura 7. Relação entre o fator $\beta$ e o recobrimento entre os orbitais $p$ . ....	20
Figura 8(a). Estrutura do $Eu:La_2O_2S$ ; Figura 8 (b). Planos de simetria do $Eu:La_2O_2S$ . ....	24
Figura 9. Comportamento do desdobramento do multipletto $^7F_1$ em função do fator de carga $gO_1$ ( $Eu:La_2O_2S$ ). ....	29
Figura 10 (a,b): Comportamento do desdobramento do multipletto $^5D_1$ em função do fator de carga $gO_1$ ( $Eu:La_2O_2S$ ). ....	30
Figura 11 (a). Estrutura do $Eu:Gd_2O_2S$ ; Figura 11 (b). Planos de simetria $Eu:Gd_2O_2S$ . ....	31
Figura 12. Comportamento do desdobramento do multipletto $^7F_1$ em função do fator de carga $gO_1$ ( $Eu:Gd_2O_2S$ ). ....	33
Figura 13(a,b). Comportamento do desdobramento do multipletto $^5D_1$ em função do fator de carga $gO_1$ ( $Eu:Gd_2O_2S$ ). ....	34
Figura 14 (a). Estrutura do $Eu:Y_2O_2S$ ; Figura 14(b). Planos de simetria $Eu:Y_2O_2S$ . ....	35
Figura 15. Comportamento do desdobramento do multipletto $^7F_1$ em função do fator de carga $gO_1$ ( $Eu:Y_2O_2S$ ). ....	37
Figura 16 (a,b). Comportamento do desdobramento do multipletto $^5D_1$ em função do fator de carga $gO_1$ ( $Eu:Y_2O_2S$ ). ....	37
Figura 17 (a). Estrutura do $Eu:Lu_2O_2S$ ; Figura 17 (b). Planos de simetria do $Eu:Lu_2O_2S$ . ....	39
Figura 18. Desdobramento do multipletto $^7F_1$ em função do fator de carga $gO_1$ ( $Eu:Lu_2O_2S$ ). ....	41
Figura 19. Desdobramento do multipletto $^5D_1$ em função do fator de carga $gO_1$ ( $Eu:Lu_2O_2S$ ). ....	41
Figura 20.(a,b). Parâmetros de campo cristalino dos multipletos $^7F_1$ e $^5D_1$ em função do tipo de íon central. ....	42

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Abundância dos elementos terras raras na crosta terrestre .....	3
Tabela 3. Coordenadas dos primeiros vizinhos do Eu:La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S. ....	24
Tabela 4. Energia dos multipletos <sup>7</sup> F <sub>1</sub> e <sup>5</sup> D <sub>1</sub> do Eu:La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S. $\rho_0=0,05$ , $gS_1=2$ . ....	25
Tabela 5. Energia dos multipletos <sup>7</sup> F <sub>1</sub> e <sup>5</sup> D <sub>1</sub> do Eu:La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S. $\rho_0=0,05$ , $gS_1=0,33$ . ....	26
Tabela 6. Energia dos multipletos <sup>7</sup> F <sub>1</sub> e <sup>5</sup> D <sub>1</sub> do Eu:La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S. $\rho_O=\rho_{O_1}=0,056$ , $\rho_{S_1}=0,143$ , $gS_1=2$ . ....	27
Tabela 7. Energia dos multipletos <sup>7</sup> F <sub>1</sub> e <sup>5</sup> D <sub>1</sub> do Eu:La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S. $\rho_O=\rho_{O_1}=0,056$ , $\rho_S=0,143$ , $gO=0,5$ , $gS_1=0,33$ . ....	27
Tabela 8. Energia multipletos <sup>7</sup> F <sub>1</sub> e <sup>5</sup> D <sub>1</sub> do Eu:La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S. $\rho_O=\rho_{O_1}=0,056$ , $\rho_S=0,143$ e $gS_1=0,33$ . ....	28
Tabela 9. Coordenadas dos primeiros vizinhos do Eu:Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S. ....	32
Tabela 10. Energia dos multipletos de <sup>7</sup> F <sub>1</sub> e <sup>5</sup> D <sub>1</sub> do Eu:Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S. $gS_1=0,33$ ....	32
Tabela 11. Coordenadas dos primeiros vizinhos do Eu:Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S. ....	35
Tabela 12. Energia multipletos dos <sup>7</sup> F <sub>1</sub> e <sup>5</sup> D <sub>1</sub> do Eu:Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S, $\rho_O=\rho_{O_1}=0,056$ , $\rho_S=0,143$ , $gS_1=0,33$ . ....	36
Tabela 13. Coordenadas dos primeiros vizinhos do Eu:Lu <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S. ....	39
Tabela 14. Energia dos multipletos <sup>7</sup> F <sub>1</sub> e <sup>5</sup> D <sub>1</sub> do Eu:Lu <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S, $\rho_O=\rho_{O_1}=0,056$ , $\rho_S=0,143$ , $gS_1=0,33$ . ....	40

# Capítulo 1

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Terras Raras

Os elementos terras raras abrangem o escândio (21), o ítrio (39) e o intervalo de números atômicos do lantânio (57) ao lutécio (71), estes últimos em série denominados lantanídeos [1]. Tendo o orbital 4f progressivamente preenchido e localizado no sexto período da tabela periódica [2], os elementos lantanídeos exibem várias propriedades. Dentre elas podemos citar: (i) a contração lantanídica, que é a diminuição do raio iônico em função do número atômico, devido ao maior número de prótons resultando em uma maior intensidade da força elétrica sobre os elétrons mais externos; e (ii) número de oxidação 3+ tendo em vista que esses elementos quando perdem três elétrons apresentam configuração de gás nobre. Esse estado de oxidação geralmente acontece em decorrência da perda de dois elétrons do orbital 6s e uma do orbital 4f, podendo ocasionalmente apresentar números de oxidação 2+ e 4+[3].

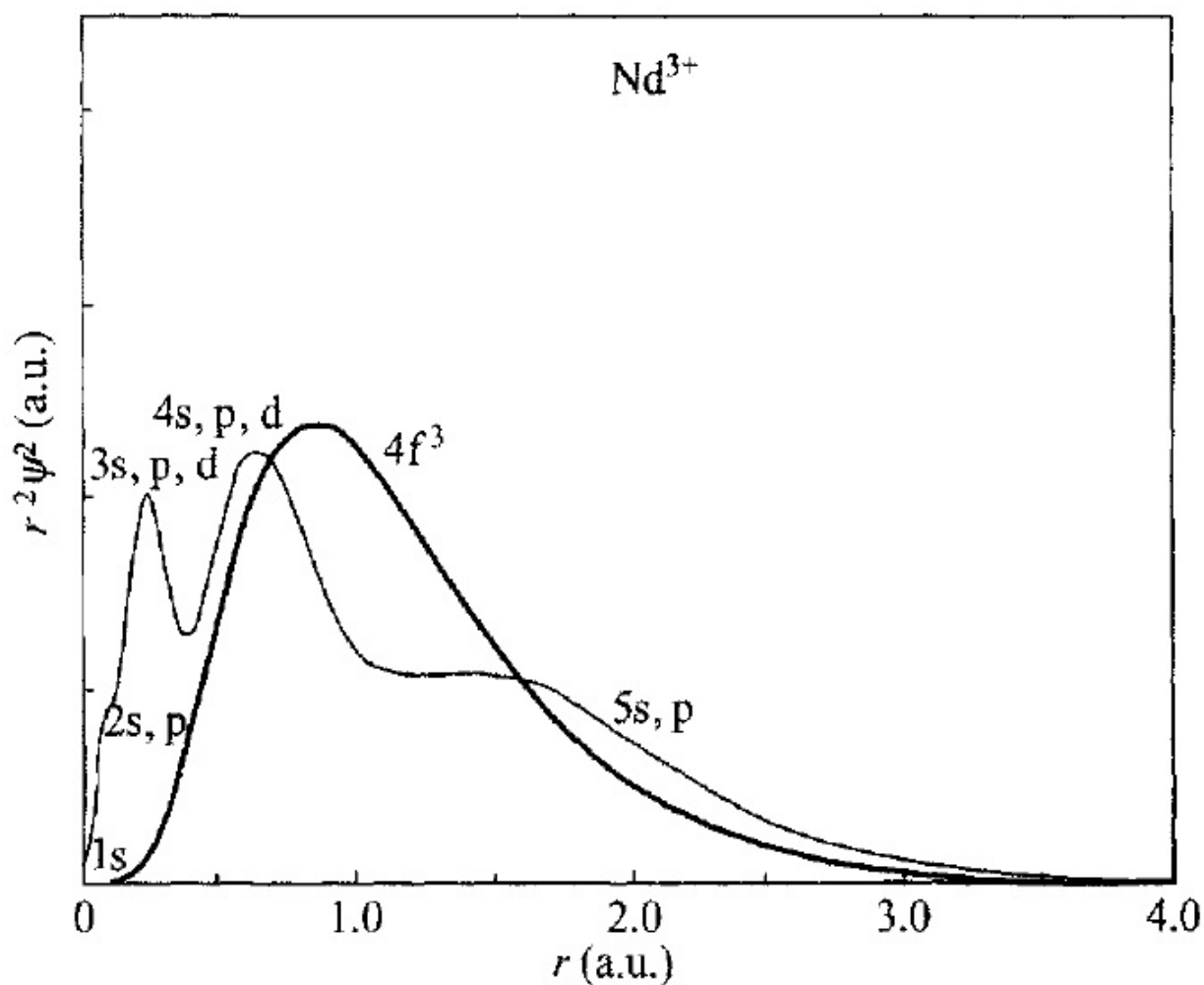
Os primeiros indícios desses elementos foram encontrados na Suécia, mais precisamente em uma vila denominada Ytterby que justifica a nomenclatura de alguns elementos como Ytterbium (Yb), Terbium (Tb) e Yttrium (Y) [4]. De acordo com a literatura o primeiro elemento terra rara a ser isolado foi o Cério, feito realizado pelo mineralogista Cronstedt em 1751. No entanto, existe quem defenda que foram outros os pioneiros nas descobertas dos elementos terras raras [5].

A denominação terras raras é decorrente da época em que esses elementos foram descobertos, tendo em vista que são isolados a partir de minerais como monazita ((La,Ce,Th)PO<sub>4</sub>), bastnasita ((La,Ce,Nd)CO<sub>3</sub>F) e xenotima ((Y,Dy,Yb)PO<sub>4</sub>) que justifica o termo terras, já raras foi considerado porque na época eram de difícil separação. No entanto, com o decorrer do tempo, observou-se que esses elementos, exceto o promécio (Pm) que é sintético, são relativamente abundantes na crosta terrestre. Na tabela 1 podemos observar a abundâncias dos elementos terras raras e suas distribuições eletrônicas dos elementos neutros e os íons 3+[6].

*Tabela 1. Abundância dos elementos terras raras na crosta terrestre [6,7,8].*

Terras raras	Símbolo	Abundância na crosta terrestre em ppm	Abundância relativa aos demais elementos	Distribuição eletrônica	Íon TR <sup>3+</sup>
<b>Cério</b>	Ce	66	26	[Xe] 4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>1</sup>
<b>Neodímio</b>	Nd	40	27	[Xe] 4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>3</sup>
<b>Lantânio</b>	La	35	28	[Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]
<b>Ítrio</b>	Y	31	29	[Kr] 5s <sup>2</sup> 4d <sup>1</sup>	[Kr]
<b>Praseodímio</b>	Pr	9,1	37	[Xe] 4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>2</sup>
<b>Samário</b>	Sm	7,0	40	[Xe] 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>5</sup>
<b>Gadolínio</b>	Gd	6,1	41	[Xe] 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>7</sup>
<b>Disprósio</b>	Dy	4,5	42	[Xe] 4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>9</sup>
<b>Érbio</b>	Er	3,5	43	[Xe] 4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>11</sup>
<b>Itérbio</b>	Yb	3,1	44	[Xe] 4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>13</sup>
<b>Európio</b>	Eu	2,1	49	[Xe] 4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>6</sup>
<b>Hólmio</b>	Ho	1,3	55	[Xe] 4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>10</sup>
<b>Térbio</b>	Tb	1,2	56	[Xe] 4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>8</sup>
<b>Lutécio</b>	Lu	0,8	59	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>14</sup>
<b>Tulio</b>	Tm	0,5	61	[Xe] 4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>12</sup>
<b>Promécio</b>	Pm	*	*	[Xe] 4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>4</sup>

Os elétrons 4f são blindados sem decorrência da existência dos orbitais mais externos 5s, 5p totalmente preenchidos. Na figura 1 podemos observar a probabilidade radial em função da distância para o íon Nd<sup>3+</sup>.



**Figura 1. Probabilidade radial em função dos orbitais [6].**

A fraca interação do orbital 4f com meio químico resulta em linhas de transição tão finas que podem ser consideradas como monocromáticas. Os íons lantanídeos emitem radiação na região do espectro eletromagnético que vai do infravermelho ao ultravioleta, o que é determinante para diversas aplicações em fotônica [9], dentre todos os lantanídeos apenas o lantânio e o lutécio não apresentam transições 4f-4f, tendo em vista que estes possuem o orbital 4f vazio e totalmente preenchido, respectivamente.

Na figura 2 serão expostos os níveis de energia para todos  $\text{Ln}^{3+}$ . Podemos observar que não aparecem Lantânio e Lutécio por ambos não apresentarem atividade óptica.

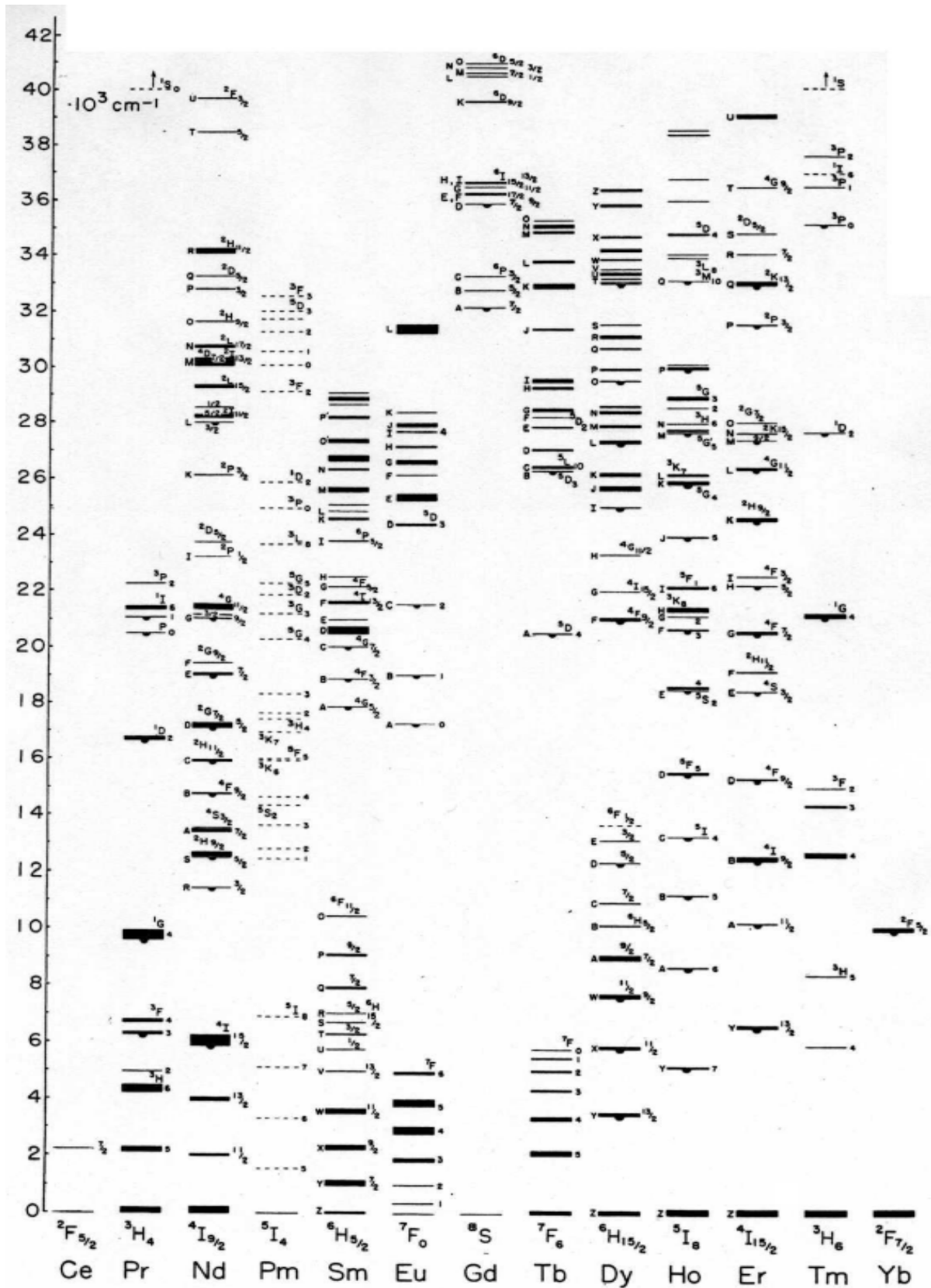


Figura 2. Níveis de energia dos íons  $\text{Ln}^{3+}$  na matriz  $\text{LaCl}_3$  [9]



A notação que observamos na figura 2 para descrever os níveis de energia é denominada notação espectroscópica que é representada por  $^{2S+1}L_J$ .  $S$  é spin total,  $L$  é o momento angular orbital total, e  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  é o momento angular total, que resulta do acoplamento spin orbita. Portanto, o que determina o conjunto de multipletos que descreve os níveis dos íons  $Ln^{3+}$  é o número de elétrons e a configuração destes no orbital 4f.

Os primeiros indícios de estudos sobre desdobramentos dos níveis de energia para os íons terras raras, é atribuído a H. Beth (1929) observou que, em meios químicos diferentes esses íons apresentam desdobramentos distintos. No intuito de estudar o comportamento dos espectros emitidos por materiais contendo íons lantanídeos Van Vleck (1937) concluiu que esses são gerados por mecanismos vibrônico [11,12]. No intuito de compreender as intensidades das transições dos íons lantanídeos e baseado em cálculos não tão precisos tendo em vista na época não existia um ramo específico da matemática que descrevesse tais fenômenos, Broer, Gorter e Hoogschagen (1945) realizaram um estudo mais rigoroso chegando à conclusão que as transições eram de característica f-f, (mesmo orbital), característica inaceitável na época pois violava a regra de Laporte, que determina para o operador de dipolo elétrico, o estado inicial e o estado final devem ter paridades opostas, quando o sistema tiver centro de inversão, para que a transição seja permitida, caso contrário as transições serão proibidas. No entanto, para um sítio que apresenta centro de inversão, as transições, via dipolo magneto são permitidas para estados de mesma paridade [13]. Só com a álgebra desenvolvida por Giulio Racah, foi possível realizar cálculos mais preciso em reação as raias emitidas por compostos de íons terras raras, Judd e Ofelt (1962) produziram trabalhos paralelos usando como ferramenta a álgebra mencionada conseguiram calcular a intensidade as transições de natureza f-f, o ponto de partida foi considerar que as transições ocorrem em função do potencial gerados pelos íons primeiros vizinhos, assim como, misturar configurações de paridades opostas. A teoria de Judd e Ofelt foi a introdução do que hoje conhecemos como teoria de campo cristalino [14,15]. Em seguida foram desenvolvidas a teorias que foram utilizadas nesse trabalho, essas estão descritas no capítulo 2 (fundamentação teórica).

Entre os íons lantanídeos o  $Eu^{3+}$  é utilizado como sonda espectroscópica porque tanto o estado fundamental como o principal nível emissor são não degenerados. Portanto, é possível determinar a simetria de um sítio que contém íon  $Eu^{3+}$  de acordo com o número de transições que o espectro de emissão apresenta. Na figura 3 mostramos o digrama que associa o número de transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  com a simetria do sítio espectroscópico.

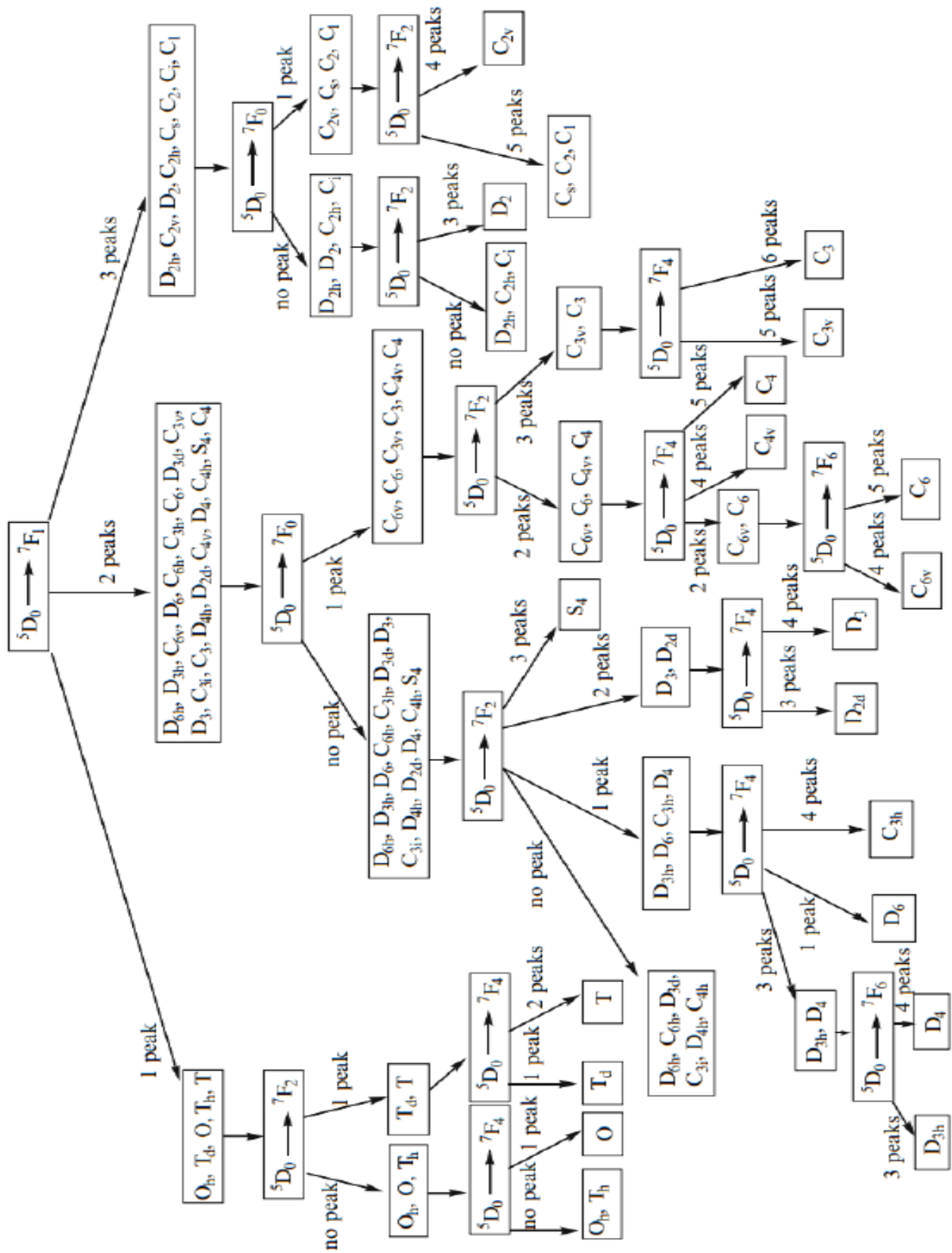


Figura 3. Relação entre o espectro de emissão e o tipo de simetria do sítio [16].

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 *Objetivos Gerais*

O estudo dos desdobramentos dos níveis de energia dos multipletos  $^7F_1$  e  $^5D_1$  de cristais oxi-sulfetos dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  dos elétrons 4f em função do campo cristalino gerado devido os potenciais de interação com os primeiros vizinhos. Usando cristais do tipo  $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S:Eu}$  ( $\text{TR} = \text{Y, La, Gd, Lu}$ ). Para isso, os modelos PCEM, SOM e MENN serão aplicados para determinação dos parâmetros de campo cristalino  $B_q^k$ , os parâmetros de força do campo cristalino  $N_v$ , e consequentemente na determinação dos desdobramentos dos níveis  $\Delta E$ , finalmente será comparado os valores obtidos com os dados experimentais.

### 1.2.2 *Objetivos Específicos*

- Entender o que é campo cristalino como é gerado e quais os modelos podem ser utilizados para sua compreensão.
- Determinar os ângulos de ligação e torção, assim como a distância entre o íon central e seus respectivos primeiros vizinhos, para a realização dos cálculos dos desdobramentos dos níveis de energia.
- Compreender qual influência dos parâmetros de campo cristalino sobre a distribuição dos subníveis de energia dos multipletos.
- Relacionar os fatores de recobrimento e carga com os valores calculados dos parâmetros de campo cristalino, parâmetro de força do campo cristalino e os desdobramentos.

## 1.3 Importância do trabalho

O estudo de matérias de característica luminescente vem sendo desenvolvidos a partir do conhecimento das transições dos níveis de energia de multipletos, e dos desdobramentos dos níveis de energia em subníveis causados por efeito de campo cristalino. Muitos trabalhos estão sendo desenvolvidos com essa finalidade utilizando os mais diversos tipos de cristais com o intuito de avaliar quais fatores são determinantes para o estímulo de algumas transições, desdobramento dos níveis. O estudo da luminescência de materiais tem resultado em diversas aplicações como na medicina como marcadores, auxiliando na diagnóstico de doenças emitindo

luz quando é associado alguma entidade biológica, na área de segurança na produção de documentos facilitando a análise de autenticidade em função da radiação emitida dentre outros [17]. O presente trabalho difere dos demais encontrado na literatura em função de não ter indicio de estudo teóricos usando os modelos PCEM, e SOM em parceria com o MENN na determinação dos desdobramentos dos níveis de energia para os multipletos  $^7F_1$  e  $^5D_1$  utilizando compostos que contém em sua estrutura sítios luminescentes que contém como íon central terras raras e como primeiro vizinho íons de enxofre.

O trabalho será dividido em 4 capítulos, no segundo será descrita a metodologia, ou seja, os modelos utilizados para os cálculos utilizados no presente trabalhos lá será descrito o modelo das cargas pontuais PCEM, que considera a ligação entre os íons no sítio de caráter exclusivamente iônico, o SOM modelo de simples recobrimento que considera que as ligações apresentam uma contribuição de caráter covalente, método MENN que é usado em juntamente com o SOM, fazendo com que este adote que o somatório da contribuição dos fatores de carga dos primeiros vizinhos devem ser equivalente a carga do íon central.

No capítulo 3 será discutido e comparado os resultados dos cálculos com os dados da literatura, baseado numa comparação iremos avaliar quais dos modelos propostos para os cálculos teóricos aprestam melhores resultado em concordância com os valores da temperatura, serão comprados os parâmetros de campo cristalino, os parâmetros de força do campo cristalino e os desdobramentos dos níveis de energia para os multipletos  $^7F_1$  e  $^5D_1$ .

As conclusões e perspectivas serão apresentado no capítulo 4, iremos relatar o que encontramos de positivo no trabalho se os dados obtidos foram satisfatórios, e quais a perspectivas para a continuação do estudo.

# Capítulo 2

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E METODOLOGIA

### 2.1 Teoria de Campo Cristalino

Uma das ferramentas mais utilizadas para o estudo da interação entre as funções de onda 4f dos íons lantanídeos  $\text{Ln}^{3+}$  com suas vizinhanças em um meio químico, assim como para o estudo espectroscópico de compostos contendo íons terras raras é a teoria de campo cristalino.

### 2.2 Hamiltoniano do Campo Cristalino

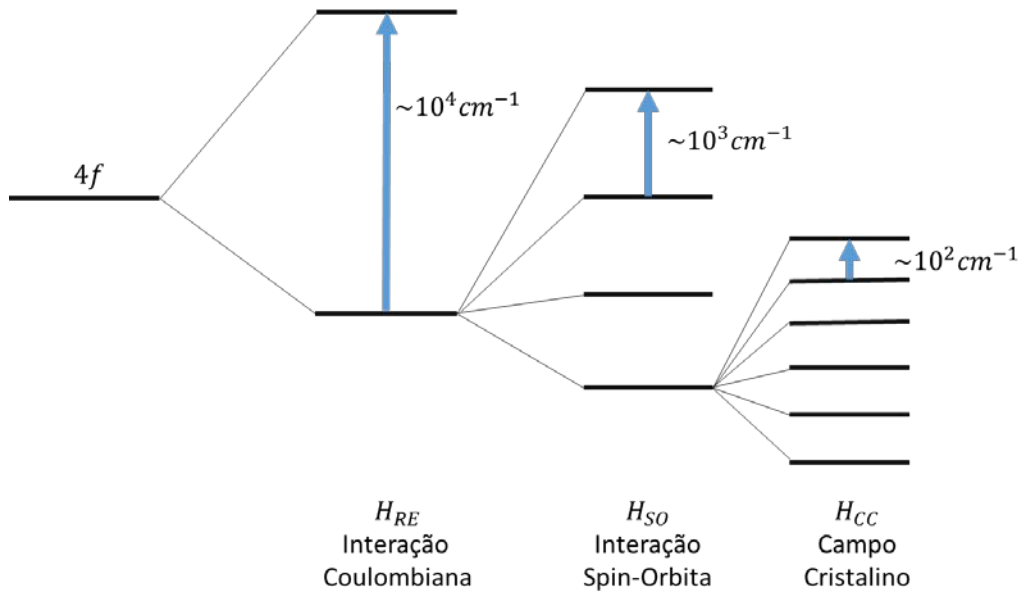
Para estudar o comportamento dinâmico de um sistema geralmente os físicos observa as interações que o sistema está sujeito e desenvolve sua hamiltoniana. E si tratando de sítios em cristais o íon central está sujeito a várias interações do meio químico a sua volta, no entanto, dependendo da finalidade do estudo algumas interações podem ser desprezadas tendo em vista que suas intensidades são muito inferiores quando comparada com as demais. O hamiltoniano pode ser escrito como:

$$H = H_0 + H_{RE} + H_{SO} \quad (2.1)$$

Onde  $H_0$  é o hamiltoniano do íon central devido a interação com as vizinhanças,  $H_{RE}$  é o termo referente a energia de repulsão elétron-elétron e  $H_{SO}$  é a contribuição de energia spin orbita. Devido a blindagem causada pelo orbitais mais externos a interação do meio químico com os elétrons 4f do íon central é fraca de modo que o efeito do campo cristalino sobre esses elétrons quando comprados com os outros termos é considerado como apenas uma perturbação podemos reescrever a equação (1) como segui:

$$H = H_0 + H_{RE} + H_{SO} + H_{CC} \quad (2.2)$$

A figura 4 ilustra a intensidade média de cada termo da hamiltoniana e a quebra de degenerescência do nível de energia.



**Figura 4.** Comparação da intercidade dos termos da Hamiltoniana.

O termo  $H_{cc}$  é referente à energia do campo cristalino gerado pelo meio químico sobre elétrons 4f do íon central. Estes efeitos de campo cristalino causam uma distorção na nuvem eletrônica do íon central resultando em uma simetria mais baixa, que por consequência gera uma quebra na degenerescência dos níveis de energia dos multipletos em questão[8,18]. O hamiltoniano do campo cristalino pode ser representado por:

$$H_{cc} = \sum_{i,j} \frac{g_j e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (2.3)$$

$\vec{r}_j$  é a posição dos elétrons do orbital 4f,  $\vec{R}_j$  é a distância entre o íon central e os primeiros vizinhos e  $g_j$  é a carga dos íons ligantes [12].

Podemos escrever o hamiltoniano em função da energia do íon livre e da perturbação do campo cristalino, portanto podemos representar o operador da seguinte forma.

$$H = H_{IL} + H_{CC} \quad (2.4)$$

$H_{IL}$  é o hamiltoniano do íon livre.

Para descrever a interação dos primeiros vizinhos com o íon central, ou seja, o efeito do campo cristalino  $H_{cc}$  gerados pelos íons ligantes sobre o íon central, é conveniente apresentar esse termo em função uma componente de configuração esférica, e outra não esférica sendo essa última responsável pelos desdobramentos do multipletos de energia. No entanto, consequentemente usando o teorema da adição dos harmônicos esféricos (anexo) é possível realizar a expansão do denominador da equação (2.3) tendo como finalidade escrever ela da seguinte forma:

$$\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} = \sum_{k,q} \left[ \frac{4\pi}{2k+1} \right] \frac{r_i^k}{R_j^{k+1}} Y_q^{k*}(\Omega_j) Y_q^k(\Omega_i) \quad (2.5)$$

Substituindo (2.5) em (2.4) encontramos a hamiltoniana do campo cristalino:

$$H_{CC} = \sum_{i,j} \sum_{k,q} g_j e^2 \left[ \frac{4\pi}{2k+1} \right] \frac{r_i^k}{R_j^{k+1}} Y_q^{k*}(\Omega_j) Y_q^k(\Omega_i) \quad (2.6)$$

$\Omega_j, \Omega_i$  são as coordenadas angulares dos elétrons dos primeiros vizinhos e do íon central respectivamente.

Observando a equação (2.6) a intensidade do campo cristalino é medida pela parte par (k,q) já a parte ímpar (t,p) é responsável pelas transições de dipolo induzido, nesta equação também é notória a existência de uma separação da parte angular e radial [19]. Um outro fator importante decorre das transições acontecerem no próprio orbital 4f resultando em funções de onda de mesma paridade que por consequência anula a parte ímpar. A importância de escrever a equação (2.6) em função dos harmônicos esféricos está relacionada com a possibilidade de separar o potencial do campo cristalino do íon central e dos primeiros vizinhos, usando os tensores de Racah temos:

$$H_{CC} = \sum_{k,q,i} \gamma_q^k r_i^k C_q^k(\Omega_i) \quad (2.7)$$

Ou seja, os parâmetros são:

$$\left\{ \begin{aligned} \gamma_q^k &= \sum_j \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} e^2 g_j \frac{Y_{k,q}^*(\Omega_j)}{R_j^{k+1}} & (2.8a) \\ C_q^k(\Omega_i) &= \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_{k,q}(\Omega_i) & (2.8b) \end{aligned} \right.$$



O parâmetro  $\gamma_q^k$  faz referência aos primeiros vizinhos enquanto  $C_q^k$  está relacionado com o íon central. Em posse dos valores dos ângulos e da distância entre os íons terras raras e os ligantes é possível calcular esses parâmetros.

É possível determinar os níveis de energia em função de uma matriz do tipo  $\langle \alpha, \gamma | H_{CC} | \alpha', \gamma' \rangle$ , onde  $|\alpha, \gamma\rangle$  contém todas as informações necessárias dos respectivos números quânticos dos orbitais 4f [20,21]. Separando a parte radial e angular é possível escrever:

$$|\alpha, \sigma\rangle = |r_i\rangle \cdot |\beta\rangle$$

Onde  $|r_i\rangle$  e  $|\beta\rangle$  representa as partes radial e angular respectivamente. Podemos calcular os elementos de matriz, temos:

$$\begin{aligned} \langle \alpha, \sigma | H_{CC} | \alpha', \sigma' \rangle &= \langle \alpha, \sigma | \sum_{k,q,i} \gamma_q^k r_i^k C_q^k(\Omega_i) | \alpha', \sigma' \rangle \\ &= \langle r_i | \langle \beta | \sum_{k,q,i} \gamma_q^k r_i^k C_q^k(\Omega_i) | \beta \rangle | r_i \rangle \\ &= \sum_{k,q,i} [\langle r_i | r^k | r_i \rangle \cdot \langle \beta | \sum_i C_q^k(\Omega_i) | \beta \rangle \cdot \gamma_q^k] \\ &= \sum_{k,q} [\langle r^k \rangle \cdot \langle \beta | \sum_i C_q^k(\Omega_i) | \beta \rangle \cdot \gamma_q^k] \quad (2.9) \end{aligned}$$

Como  $C_q^k$  é referente ao íon central e os elétrons do orbital 4f apresentam as mesmas características, ou seja, são iguais temos consequentemente que a integral não será nula apenas para  $k \geq 0$ , ( $k=0,2,4,\dots$ ) e  $-k \leq q \leq k$  logo, escrevemos o potencial do campo cristalino como:

$$V_{cc} = \sum_{k,q,i} B_q^k C_q^k(\Omega_i) \quad (2.10)$$

Temos que:

$$B_q^k = \langle r^k \rangle \cdot \gamma_q^k \quad (2.11)$$

É denominado parâmetro de campo cristalino que é a parte do potencial relativo aos primeiros vizinhos.

### 2.3 Parâmetro de Força do Campo Cristalino $N_v$

Dependendo da simetria que um determinado sitio apresenta o número de parâmetros de campo cristalino é grande dificultando sua descrição, geralmente quanto mais alta for a simetria menor será o número de  $B_q^k$  não nulos, uma alternativa proposta por Malta e Couto para diminuir o número de  $B_q^k$  foi propor um novo parâmetro, denominado como parâmetro de força do campo cristalino  $N_v$  que caracteriza a intensidade do campo cristalino para qualquer tipo de simetria [21]. Podemos relacionar os parâmetros de campo cristalino com os parâmetros de força do campo cristalino como segue:

$$N_v = \left[ \sum_{k,q} (B_q^k)^2 \left( \frac{4\pi}{2k+1} \right) \right]^{1/2} \quad (2.12)$$

Esse parâmetro foi relacionado com o desdobramento máximo dos níveis de energia  $\Delta E$ , considerando que estes apresentam o mesmo padrão de espaçamento, Auzel-Malta realizaram alguns cálculos [21], obtendo a seguinte expressão:

$$\Delta E = \left[ \frac{3g_a^2}{g(g_a+2)(g_a+1)\pi} \right]^{1/2} \prod_k | \langle J | \sum_i C_i^k | J' \rangle |^{1/3} N_v \quad (2.13)$$

$g$  é a degenerescência total do multipletto, e  $g_a$  é a degenerescência levantada devido ao efeito do campo cristalino.

Para calcular os valores de  $\Delta E$  se faz necessário determinar os elementos de matriz da parte angular  $\langle J | C_i^k | J' \rangle$ , utilizando o operador tensorial unitário  $U_q^k$  temos:

$$\langle \Psi | \sum_i C_i^k | \Psi \rangle = \sum_{k,q} \langle \Psi | U_q^k | \Psi \rangle \langle l | C^k | l \rangle \quad (2.14)$$

Encontra-se  $\langle \Psi | C_i^k | \Psi \rangle$  tabelado no trabalho de Carnall e Crosswhite [22], já  $\langle l | C^k | l \rangle$  será calculado em função dos símbolos 3j elaborado por Wigner-Eckart assim:

$$\langle l | C^k | l \rangle = (-1)^l [(2l+1)(2l+1)]^{1/2} \begin{bmatrix} l & k & l \\ -M_j & q & M_j \end{bmatrix} \quad (2.15)$$

De acordo com as regras de triangularidade temos a seguinte relação  $-M_J + q + M_J = 0$  e  $k \leq 2$ , para  $3j$  não nulo, como estamos relacionando com elétrons 4f, ou seja,  $l=3$  temos:

$$\langle 3|C^k|3\rangle = (-1)^3[(2.3 + 1). (2.3 + 1)]^{1/2} \begin{bmatrix} 3 & k & 3 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = -7 \begin{bmatrix} 3 & k & 3 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.16)$$

Portanto para  $k=2, 4$  e  $6$  encontramos;

$$\langle 3|C^2|3\rangle = -1,36$$

$$\langle 3|C^4|3\rangle = +1,13$$

$$\langle 3|C^6|3\rangle = -1,27$$

Considerando a equação (2.13) teremos as seguintes relações para  $J$  par  $g_a = g$ , porém para  $J$  ímpar  $g = 2g_a$ , logo, para o  ${}^7F_1$  a equação se reduz a:

$$\Delta E = \left[ \frac{g_a \langle {}^{2S+1}L_J | C^2 | {}^{2S+1}L_J \rangle}{g\pi(2 + \alpha)} \right]^{1/2} N_v \quad (2.17)$$

$\alpha$  mede o desvio do subnível intermediário em relação ao baricentro do nível. Para  $J=1$  o seu valor está compreendido no intervalo entre zero e um [26]:

$$\alpha = \sqrt{6} \frac{E_b - (E_{<} + \Delta E/2)}{\Delta E/2} \quad (2.18)$$

Temos que  $E_a$  é a energia do campo cristalino no intervalo  $\Delta E$ , e  $E_{<}$  é o menor valor de energia do efeito do campo cristalino, uma expressão mais recente para  $\alpha$  foi proposta por Couto [23].

$$\alpha = \sqrt{6} \frac{E_b - \left( E_{<} + \frac{\Delta E_{exp}}{2} \right)}{\Delta E_{exp}/2} \quad (2.19)$$

$E_b$  é a energia do baricentro dos níveis de campo cristalino e  $\Delta E_{exp}$  é o valor experimental dos desdobramentos, substituindo os valores de  $\langle \Psi | U_q^k | \Psi \rangle$  para o  ${}^7F_1$  e  ${}^5D_1$  de (1.14) em (1.17) temos:

$$\Delta E({}^7F_1) = \left[ \frac{0,2875}{\pi(2+\alpha)} \right]^{1/2} N_V \quad \text{e} \quad \Delta E({}^5D_1) = \left[ \frac{0,0248}{\pi(2+\alpha)} \right]^{1/2} N_V \quad (2.20)$$

Como podemos observar o que difere entre as expressões para o cálculo dos desdobramentos dos multipletos  ${}^7F_1$  e  ${}^5D_1$  são os valores dos respectivos numeradores ( $\langle {}^{2S+1}L_J | C^2 | {}^{2S+1}L_J \rangle$ ).

## 2.4 Subníveis de Energia dos Multipletos ${}^7F_1$ e ${}^5D_1$

Os desdobramentos dos níveis de energia estão diretamente relacionados com a simetria do sítio luminescente, tendo em vista que quanto mais alta for a simetria menor será a parcela de degenerescência removida dos níveis. Por exemplo para simetrias como ortorrômbica, monoclinica, se faz necessário um parâmetro de campo cristalino adicional  $B_2^2$  para determinação dos níveis de energia o que resulta em elementos não diagonais na matriz energética. O sinal do parâmetro  $B_0^2$  é determinante, tendo em vista que, quando o mesmo é positivo o nível  $|0\rangle$  terá energia superior aos níveis  $|\pm 1\rangle$  (1.9). Consequentemente após a diagonalização obtém-se as seguintes equações:

$$E_{|0\rangle} = \frac{2\sqrt{14}}{15} \bar{U}^2 B_0^2 \quad (2.21)$$

$$E_{|-1,1\rangle} = \frac{-\sqrt{14}}{15} \bar{U}^2 B_0^2 + \frac{7\sqrt{2}}{5\sqrt{3}} \bar{U}^2 B_2^2 \quad (2.22)$$

$$E_{|1,1\rangle} = \frac{-\sqrt{14}}{15} \bar{U}^2 B_0^2 - \frac{7\sqrt{2}}{5\sqrt{3}} \bar{U}^2 B_2^2 \quad (2.23)$$

As equações 1.21, 1.22 e 1.23 poderão ser utilizadas de acordo com a simetria sítio, tendo em vista que para baixas simetria o valor de  $B_2^2$  não pode ser desprezado, no entanto, para os casos em que  $B_0^2 \gg B_2^2$  as equações citadas podem ser utilizadas para o cálculo dos níveis de energia com uma precisão razoável [24]. O valor de  $U$  (operador tensor unitário) exposto no primeiro termo da equação (1.14) difere para os cálculos dos multipletos  ${}^7F_1$  e  ${}^5D_1$ .

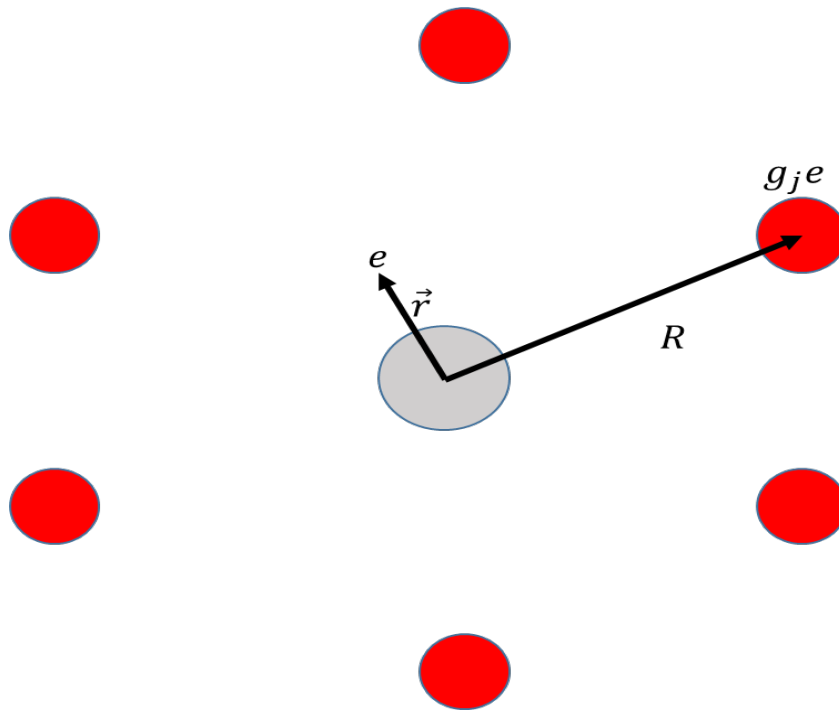
## 2.5 Modelo eletrostático das cargas pontuais

A interação entre os orbitais 4f com os ligantes é fraca devido a blindagem exercida pelos orbitais 5s e 5p mais externos, de modo que o termo da hamiltoniana  $H_{CC}$  que representa a contribuição do campo cristalino é fraco considerado como uma perturbação. O modelo eletrostático de cargas pontuais PCEM (Point Charge Electrostatic Model) consiste em considerar que o potencial elétrico na posição do íon central é gerado pela contribuição dos

potenciais individuais dos primeiros vizinhos, adota-se que a posição das cargas estão exatamente onde se encontram-se os íons ligantes, e a intensidade destas são iguais a valência desses íons. Portanto a ligação entre os íons ligantes e o terra rara é considerada exclusivamente iônica. O potencial em torno do íon central devido a distribuição de cargas pode ser escrito como na equação (2.24), onde  $\rho(R)$  é a densidade de cargas independente do tempo, sendo  $\vec{r}_i$  os vetores que representam a posição dos elétrons 4f no íons lantanídeo, já o  $\vec{R}_i$  representa a posição das cargas em torno no íon central,  $e$  é a carga fundamental da matéria e  $dv$  é o elemento de volume [24].

$$V(r_i) = -e \int \frac{\rho(R)}{|\vec{R}_i - \vec{r}_i|} dv \quad (2.24)$$

O PCEM tem suas limitações tendo em vista que o mesmo propõe aproximações grosseiras do ponto de vista físico, apresentando assim resultados que podem ser avaliados de forma qualitativa, exibindo geralmente discrepância na reprodução dos dados experimentais alguns trabalhos exibem dados obtido a partir do PCEM três vezes maior em comparação com os resultados experimentais [25,26]. A figura a seguir ilustra as posições e as cargas no modelo PCEM dos íons ligantes em torno do íon lantanídeo.

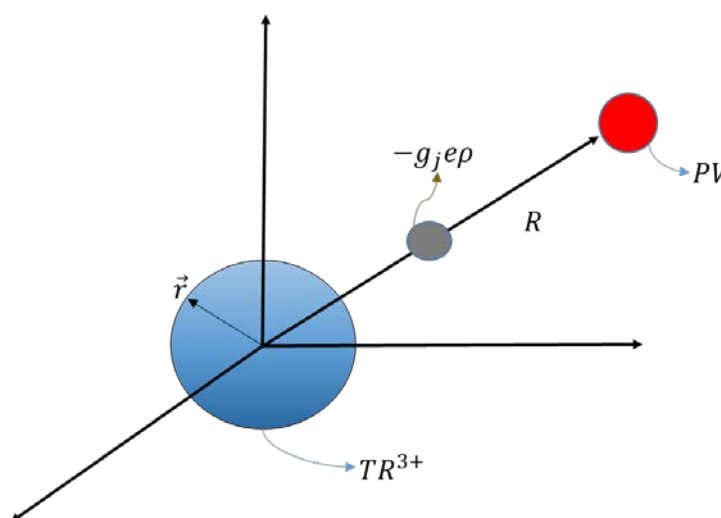


**Figura 5. Posições das cargas dos íons ligantes em relação ao íon terra rara.**

## 2.6 Modelo de Recobrimento Simples

Como foi visto no item anterior o modelo PCEM não reproduzem de forma satisfatória os dados experimentais dos parâmetros de campo cristalino e força de campo cristalino, assim como os desdobramentos dos níveis de energia dos multipletos  ${}^7F_1$  e  ${}^5D_1$  os. Para a obtenção de resultados teóricos mais precisos um novo modelo foi proposto por Malta, denominado SOM (Simple Overlap Model), esse modelo leva em consideração alguns fatores que não eram relevantes no modelo PCEM. Para o SOM a carga efetiva da ligação encontra-se em uma distância intermediária entre os íons ligantes e terras raras, onde ocorre o recobrimento entre os orbitais 4f dos íons terras raras e os orbitais 2p e 3p do oxigênio e enxofre respectivamente, o módulo da carga efetiva não será necessariamente igual a valência dos íons ligantes, nesse caso há uma dependência em relação a distância de recobrimento e os íons envolvidos. Diferentemente do PCEM onde as ligações entre os íons têm caráter exclusivamente iônico, no SOM essas ligações apresenta uma contribuição de característica covalente [27,28].

Algumas considerações são relevantes para o modelo SOM: O fator de carga está situado a uma distância intermediária entre o íon central e os primeiros vizinhos (recobrimento); a interação dos elétrons 4f dos íons terras raras com o meio químico são responsáveis pela contribuição do fator de campo cristalino  $H_{cc}$ , ou seja, do termo energia potencial; a relação  $g_i e p_i$ , (onde  $g_i$  é o fator de carga do  $i$ -ésimo primeiro vizinho e  $p_i$  é a integral de recobrimento entre os orbitais 4f dos íons terras raras e os orbitais 2p e 3p do oxigênio e enxofre respectivamente) é a carga total na região entre os íons. Na figura a seguir será apresentado a localização da relação  $g_i e p_i$  no modelo SOM.

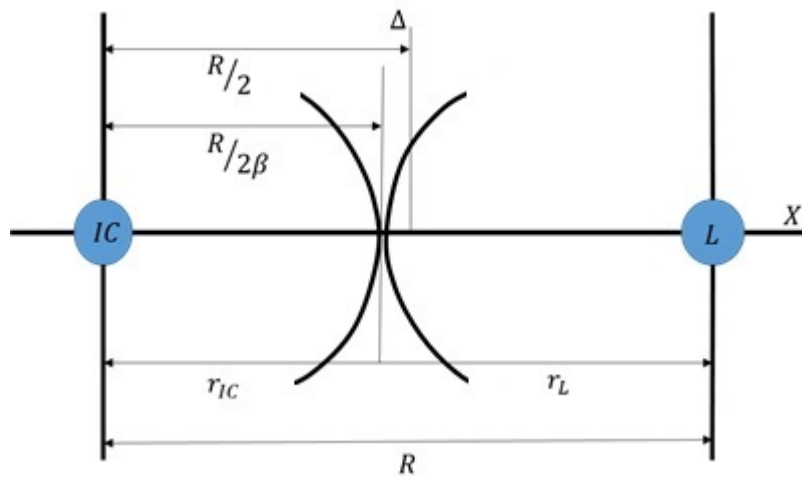


**Figura 6.** Posição relativa dos fatores de carga no modelo SOM.

No modelo SOM a posição da carga não está situada na posição R. A nova a posição para o fator de carga será determinada por  $R/2\beta$ , em que  $\beta$  é um fator de correção expresso como:

$$\beta = \frac{1}{1 - \frac{(r_L - r_{IC})}{R}} \quad (2.25)$$

R é a distância entre o íon central e os primeiros vizinhos, e  $r_L$  e  $r_{IC}$  são respectivamente as distâncias da nuvem eletrônica dos íons ligantes e o íon central. A relação entre o fator  $\beta$  e o recobrimento entre os orbitais  $\rho$  pode ser calculado com auxílio da figura 7.



**Figura 7. Relação entre o fator  $\beta$  e o recobrimento entre os orbitais  $\rho$ .**

Realizando cálculos reativamente simples encontramos:

$$\beta = \frac{1}{1 \pm \rho} \quad (2.26)$$

O sinal do denominador será positivo quando o fator de carga estiver deslocado nas proximidades dos primeiros vizinhos, e negativo quando esse deslocamento for na direção do íon central. Descrevendo de outra maneira quando  $r_{IC} > r_L$  o sinal será positivo, quando  $r_{IC} < r_L$  o sinal será negativo [25].

O recobrimento  $\rho$  entre as nuvens eletrônica do íon central e dos primeiros vizinhos são determinados de acordo com

$$\rho = \rho_0 \left( \frac{R_{mim}}{R} \right)^{3,5} \quad (2.4)$$

Para  $\rho_0$  é utilizado o que foi obtido a partir do  $\text{EuF}_3$ , é igual a 0,05 [30],  $R_{mim}$  é o menor entre os valores de R.

## 2.7 Método dos Vizinhos Equivalentes

Esse método (*Method of Equivalent Nearest Neighbors*, MENN) foi proposto por Couto dos Santos em 2008 [30]. Quando comparado com o PCEM, o SOM apresenta previsões mais próximas das experimentais. O MENN leva em consideração algumas definições que são, de certa forma antigas (simetria e equilíbrio eletrostático), e melhora a previsão dos parâmetros de campo cristalino e desdobramento de níveis de energia, por exemplo. [30]:

- Os primeiros vizinhos devem ser identificados, a primeira consideração é o equilíbrio eletrostático do sítio luminescente. As condições de simetria juntamente com o ambiente químico dos primeiros vizinhos devem ser levadas em consideração relembrando o conceito de equivalência a partir da teoria de grupos a ponto de refinar a identificação;
- O valor do desdobramento energético  $\Delta E$  experimental deve ser previsto por uma série de  $g_i$  fenomenológicos;
- A soma  $\sum_i g_i$  deve ser igual à valência do íon central.

Com as considerações acima Couto (2008) conseguiu melhorar consideravelmente a precisão dos valores calculados em relação os dados da literatura.

## 2.8 Metodologia

Foi realizada um estudo sobre o comportamento luminescente de íon terras raras o efeito de campo cristalino, e a influência sobre os desdobramentos dos multipletos  $^7F_1$  e  $^5D_1$ , em quatro compostos que são, Eu: TR<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (TR = Y, La, Gd e Lu). Será elaborado um estudo comparativo das previsões a partir dos modelos apresentados na fundamentação teórica em relação aos dados encontrados na literatura. Para a coleta da estrutura dos sítios do íon Eu<sup>3+</sup> nos compostos e realização dos cálculos foram utilizados dois aplicativos Mercury<sup>TM</sup> e Mathcad 15<sup>TM</sup>. O Mercury<sup>TM</sup> foi utilizado na determinação das coordenadas dos primeiros vizinhos em relação ao íon central. O pacote Mathcad<sup>TM</sup> foi utilizado para a previsão dos parâmetros de campo cristalino  $B_q^k$ , da posição dos subníveis e dos desdobramentos dos multipletos  $^7F_1$  e  $^5D_1(\Delta E)$ . Os dados experimentais que serviram como referência para os valores calculados foram extraídos da literatura [12].



# Capítulo 3

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Estudamos quatro compostos com a estrutura  $\text{Eu:TR}_2\text{O}_2\text{S}$  ( $\text{TR} = \text{La, Gd, Y e Lu}$ ). Devido à semelhança existente entre os íons terras raras como a estabilidade na forma trivalente, tamanho dos raios iônicos, as distribuições dos primeiros vizinhos em torno do íon central são similares, em todos os compostos o íon luminescente tem o mesmo número de coordenação e exibe a mesma simetria, distinguindo um pouco em relação aos ângulos das ligações e as distâncias entre o íon central e os primeiros vizinhos. Para obtenção destas coordenadas foi utilizado o software Mercury<sup>TM</sup>.

Inicialmente serão discutidos os resultados de cada um dos compostos em função dos modelos utilizados, relacionando-os com os dados experimentais extraídos da literatura. O efeito da simetria no campo cristalino, desdobramento dos níveis energia, parâmetros de força do campo cristalino, e os fatores de cargas e recobrimento dos orbitais 4f são os alvos de nosso estudo. Em seguida será discutido quais dos modelos apresentam previsões que reproduzem satisfatoriamente os dados experimentais. Os cálculos foram elaborados no software Mathcad 15<sup>TM</sup>.

#### 3.1 Cristais Dopados com $\text{Eu}^{3+}$

##### 3.1.1 $\text{Eu:La}_2\text{O}_2\text{S}$

O sítio do cristal representado pela figura 8 tem número de coordenação sete, contendo em sua estrutura três íons S e quatro íons O. A distribuição dos íons em um sítio obedece a teoria de repulsão das nuvens eletrônicas, de modo que geralmente a configuração mais estável será a que os átomos se encontram mutuamente de forma mais afastada possível [12]. Como podemos observar na figura 8a, o sítio possui plano de simetria  $C_{3v}$  tendo em vista que considerando a direção de O que chamamos de eixo Z, para giros de  $120^\circ$  em torno deste, temos a mesma configuração original, representando assim o eixo de maior simetria. Observamos ainda que existe uma equivalência em função da simetria entre os oxigênios  $\text{O}_1$ , assim como nos íons de enxofre mostram-se equivalentes. A importância dessa informação é para aplicação do método MENN usar a simetria para definir equivalência entre os primeiros vizinhos

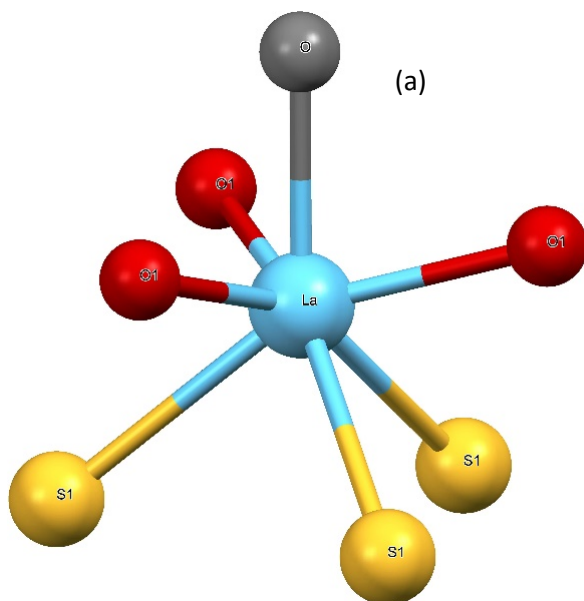


Figura 8(a). Estrutura do Eu:La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S;

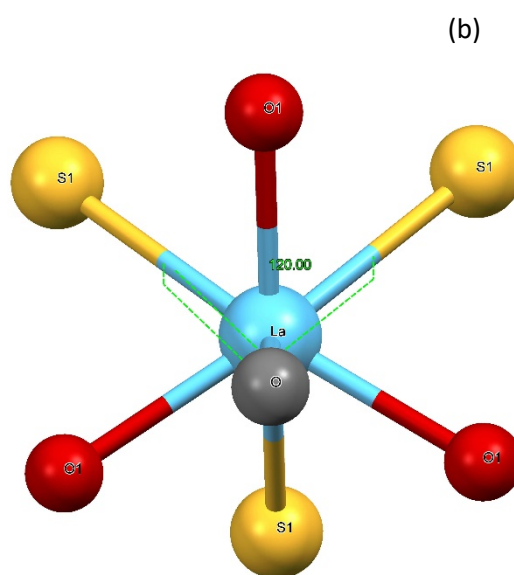


Figura 8 (b). Planos de simetria do Eu:La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S.

As coordenadas estão mostradas na tabela 3.

Tabela 2. Coordenadas dos primeiros vizinhos do Eu:La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S.

	O	O <sub>1</sub>	O <sub>1</sub>	O <sub>1</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>1</sub>
<b>R (Å)</b>	2,425	2,423	2,423	2,423	3,037	3,037	3,037
<b>Θ</b>	0	74,73	74,72	74,72	129,65	129,66	129,66
<b>φ</b>	0	0	120,01	-119,99	60,01	-180,00	-59,99

Foram calculados os parâmetros de campo cristalino ( $B_0^2, B_1^2, B_2^2$ ), os níveis de energia ( $E_0, E_{\pm}$ ) e o desdobramento destes níveis ( $\Delta E$ ), e os parâmetros de força do campo cristalino ( $N_v$ ). Para o fator de recobrimento dos orbitais do íon central em relação aos primeiros vizinhos foi adotado  $\rho_0=0,05$ . Esse valor é utilizado com frequência em trabalhos na literatura [22] como valor mínimo para o recobrimento do orbital 4f com os orbitais 2p e 3p. Porém de acordo com o trabalho de Axe e Burns (1966) [30], o recobrimento pode variar em função das distâncias entre os primeiros vizinhos e os elétrons da camada 4f do íon central. Para essa conclusão foram estudados compostos do tipo  $\text{Ln}^{3+}\text{-F}^{-1}$ . A princípio para primeiros cálculos usamos como referencias os modelos PCEM e SOM, considerando o fator de cargas dos oxigênios iguais e com o valor correspondente a sua valência (2). O mesmo foi adotado para os íons enxofres com fator de carga igual a (2). As previsões estão mostradas na tabela 4.

**Tabela 3. Energia dos multipletos  ${}^7F_1$  e  ${}^5D_1$  do  $\text{Eu:La}_2\text{O}_3\text{S}$ .  $\rho_0=0,05$ ,  $gS_1=2$ .**

	$B_0^2$	$E_0$	$E_{\pm}$	$\Delta E$	$gO$	$gO_1$
<b>Experimental</b>	106	377 ( ${}^7F_1$ )	351	26	-	-
		18947 ( ${}^5D_1$ )	18940	7	-	-
<b>PCEM</b>	-86	343 ( ${}^7F_1$ )	369	25	2	2
		18937 ( ${}^5D_1$ )	18945	8	2	2
<b>SOM</b>	-236	313 ( ${}^7F_1$ )	384	70	2	2
		18927	18950	20	2	2

Como podemos observar na tabela 4 os valores dos desdobramentos  ${}^7F_1$  e  ${}^5D_1$  são reproduzidos com boa precisão para os modelos, porém um fator fundamental é que em ambos os valores dos  $B_0^2$  aparecem com sinal negativo que indica a inversão dos níveis de energia, ou seja, não reproduz satisfatoriamente os valores experimentais. Os valores dos parâmetros  $B_1^2, B_2^2$ , tendo em vista que seus valores são desprezíveis em comparação com o do  $B_0^2$  para os dois multipletos. O parâmetro de força do campo cristalino  $N_V$  apresentaram a proporcionalidade esperada, ou seja, está de acordo com a equação (2.12). Já os níveis de energia também apresentaram valores aproximados em relação aos observados na literatura [12].

Em geral apesar dos valores dos desdobramentos em ambos os modelos terem sido reproduzido com uma boa aproximação para ambos os níveis ( ${}^7F_1$  e  ${}^5D_1$ ) não foi possível reproduzir os sinais dos  $B_q^k$ . Consequentemente os valores dos fatores de carga e recobrimento devem ser revistos.

Prosseguindo, propomos alterações para os valores dos fatores de cargas dos primeiros vizinhos no intuito de neutralizar a carga do íon do central (3), utilizando o modelo MENN (SOM). Os valores obtidos estão expostos na tabela (5). Como podemos observar na figura 8 o sitio apresenta quatro oxigênios como somatório dos fatores de carga igual a 2 (Valência), significa que individualmente cada oxigênio contribui com um fator de carga  $gO=gO_1=0,5$ . Para o enxofre, o somatório das contribuições individuais dos fatores de carga é igual a 1 tendo em vista que ligado a cada enxofre estão seis primeiros vizinhos, como temos três íons S eles

contribuem com um fator de carga igual a  $gS=0,33$ . Adotando esses valores para o fator de carga e o fator de recobrimento dos orbitais igual  $\rho_0=0,05$  para todas as interações obtivemos os dados expostos na tabela 5.

**Tabela 4. Energia dos multipletos  $^7F_1$  e  $^5D_1$  do  $Eu:La_2O_3$ .  $\rho_0=0,05$ ,  $gS_1=0,33$ .**

	$B_0^2$	$E_0$	$E_{\pm}$	$\Delta E$	$gO$	$gO_1$
<b>Experimental</b>	106	377 ( $^7F_1$ )	351	26	-	-
		18947 ( $^5D_1$ )	18940	7	-	-
<b>MENN</b>	-71	346 ( $^7F_1$ )	367	21	0,5	0,5
		18938 ( $^5D_1$ )	18945	6	0,5	0,5

Como é possível observar utilizando os novos valores dos fatores de carga conforme a tabela 5, o modelo MENN (SOM) reproduziram com razoável precisão os valores dos níveis ( $E_0, E_{\pm}$ ) e desdobramento de energia  $\Delta E$  dos multipletos  $^7F_1$  e  $^5D_1$ . No entanto, novamente em ambos os modelos não foi possível obter o sinal dos  $B_0^2$ , resultando assim uma inversão nos níveis de energia, os valores dos  $B_1^2, B_2^2$  podem ser desconsiderados tendo em vista que os seus valores estão muito próximos a zero para o  $^7F_1$  e igual a zero para  $^5D_1$ . Como não houve contribuição dos fatores  $B_2^2$  e  $B_1^2$  para os cálculos é possível usar com precisão as equações de Auzel-Malta [20]. Para o fator de força do campo cristalino  $N_V$  temos um comportamento similar comparado com a tabela 4. O somatório dos fatores de cargas dos primeiros vizinhos como foi proposto tem a mesma intensidade de carga da valência do íon central. Portanto, de modo geral esses novos valores encontrados apesar de reproduzir os valores dos desdobramentos não conseguem reproduzir o sinal do  $B_0^2$  o que nos dá indícios de que os valores dos fatores de cargas e recobrimento utilizados devem ser corrigidos.

Na tabela 6, considerando novamente os fatores de carga dos primeiros vizinhos iguais as suas respectivas valências (2), porém, utilizamos novos fatores de recobrimento para o enxofre e oxigênio,  $\rho_O=\rho_{O_1}=0,056$  e  $\rho_S=0,143$  que foram calculados em comparação com o caráter covalente da ligação Eu-F [30]. Atribuímos maior fator de recobrimento para o enxofre devido a menor diferença de eletronegatividade das ligações TR-S que caracteriza maior caráter covalente em comparação com as ligações TR-O.

**Tabela 5. Energia dos multipletos  ${}^7F_1$  e  ${}^5D_1$  do  $\text{Eu:La}_2\text{O}_2\text{S}$ .  $\rho O=\rho O_1=0,056$ ,  $\rho S_1=0,143$ ,  $gS_1=2$ .**

	$B_0^2$	$E_0$	$E_{\pm}$	$\Delta E$	$gO$	$gO_1$
<b>Experimental</b>	106	377 ( ${}^7F_1$ )	351	26	-	-
		18947 ( ${}^5D_1$ )	18940	7	-	-
<b>SOM</b>	858	528 ( ${}^7F_1$ )	277	252	2	2
		18992 ( ${}^5D_1$ )	18918	74	2	2

De acordo com a tabela (6), notamos que foi possível reproduzir o sinal positivo do  $B_0^2$  para ambos multipletos ( ${}^7F_1$  e  ${}^5D_1$ ) o que caracteriza a ordem correta dos níveis de energia, os demais parâmetros foram omitidos devido a relação  $B_0^2 \gg B_1^2, B_2^2$  o que viabiliza a utilização das equações de Auzel-Malta com boa precisão [20]. Porém, não foi possível reproduzir os valores dos níveis de energia ( $E_0, E_{\pm}$ ), e o desdobramentos  $\Delta E$ . uma possível explicação para essa discrepância pode ser apontada devido a soma das contribuições individuais dos fatores de cargas dos primeiros vizinhos  $\Sigma g = 14$  apresentar valor muito superior quando comparado com a valência do íon central (3). Portanto, uma nova proposta para elaboração de novos cálculos será ajustar os valores dos fatores cargas dos primeiros vizinho de modo a neutralizar a carga do íon central.

Na tentativa de melhorar os resultados dos cálculos apresentado na tabela 6 conservamos os mesmos valores de recobrimento de carga para os oxigênios e enxofre respectivamente  $\rho O=\rho O_1=0,056$  e  $\rho S=0,143$ , alterando os valores dos fatores de carga para que os somatórios dos fatores de cargas sejam iguais a valência do íon central (3), que é umas características do método utilizado para os cálculos (MENN).

**Tabela 6. Energia dos multipletos  ${}^7F_1$  e  ${}^5D_1$  do  $\text{Eu:La}_2\text{O}_2\text{S}$ .  $\rho O=\rho O_1=0,056$ ,  $\rho S=0,143$   $gO=0,5$ ,  $gS_1=0,33$ .**

	$B_0^2$	$E_0$	$E_{\pm}$	$\Delta E$	$gO$	$gO_1$
<b>Experimental</b>	106	377 ( ${}^7F_1$ )	351	26	-	-
		18947 ( ${}^5D_1$ )	18940	7	-	-
<b>MENN</b>	105	380 ( ${}^7F_1$ )	350	31	0,5	0,5
		18948 ( ${}^5D_1$ )	18939	9	0,5	0,5

Como podemos observar na tabela 7 considerando o somatório dos fatores de carga dos primeiros vizinhos igual ao do íon central, o valor do  $B_0^2$  em ambos os multipletos  ${}^7F_1$  e  ${}^5D_1$  foram reproduzidos caracterizando que as posições dos níveis de energia estão na mesma ordem daqueles observado na literatura. Os  $B_1^2$  e  $B_2^2$  apresentaram novamente valores nulos o que indica precisão na determinação dos níveis de energia utilizando as equações dos modelos propostos (Auzel-Malta). Foi possível reproduzir os valores dos níveis  $E_0, E_{\pm}$  e o desdobramento com boa aproximação. Portanto, para a reprodução dos resultados observados na literatura, de acordo com os modelos utilizados nesse trabalho é notório a existência de uma dependência dos valores calculados em função dos fatores de recobrimentos e cargas dos primeiros vizinhos.

Na tentativa de reproduzir fidedignamente os valores da literatura para o  $\text{Eu:La}_2\text{O}_2\text{S}$ , consideramos que o fator de carga dos oxigênios são diferentes ou seja,  $gO \neq gO_1$ , visto que de acordo com figura 8 os O e  $O_1$  apresentam pequenas diferenças em suas simetria e distância em relação ao íon central, é de se esperar que os fator de carga também apresente uma pequena diferença e os melhores valores, ou seja, que reproduz os valores dos níveis de energia e desdobramento experimental foram  $gO=0,493$  e  $gO_1=0,507$  para o  ${}^7F_1$ , e  $gO=0,490$  e  $gO_1=0,510$  para o  ${}^5D_1$ , porém para os enxofres os fatores de recobrimento e carga foram os mesmo valores dos cálculo anterior  $gS=0,33$ , e  $\rho S=0,143$ ,  $\rho O=0,056$ . Considerando o que foi proposto nesse parágrafo foram realizados os cálculos apresentados na tabela (8).

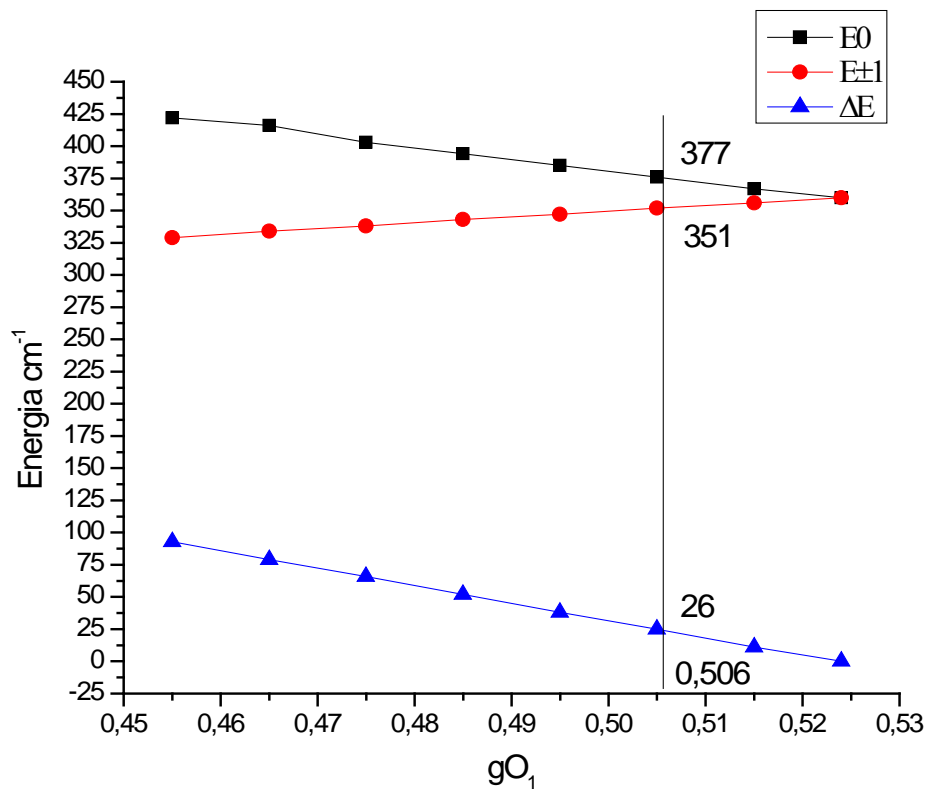
**Tabela 7. Energia multipletos  ${}^7F_1$  e  ${}^5D_1$  do  $\text{Eu:La}_2\text{O}_2\text{S}$ .  $\rho O=\rho O_1=0,056$ ,  $\rho S=0,143$  e  $gS=0,33$ .**

	$B_0^2$	$E_0$	$E_{\pm}$	$\Delta E$	$gO$	$gO_1$
<b>Experimental</b>	106	377 ( ${}^7F_1$ )	351	26	-	-
		18947 ( ${}^5D_1$ )	18940	7	-	-
<b>MENN</b>	88	377 ( ${}^7F_1$ )	351	26	0,493	0,507
		18947 ( ${}^5D_1$ )	1894	7	0,490	0,510

Portanto, fenomenologicamente encontramos os dados da tabela 8, que reproduz os valores dos níveis de energia e do desdobramento de energia  $\Delta E$ . Portanto, os melhores resultados para reprodução dos dados experimentais foram obtidos com o modelo SOM em parceria com o método MENN.

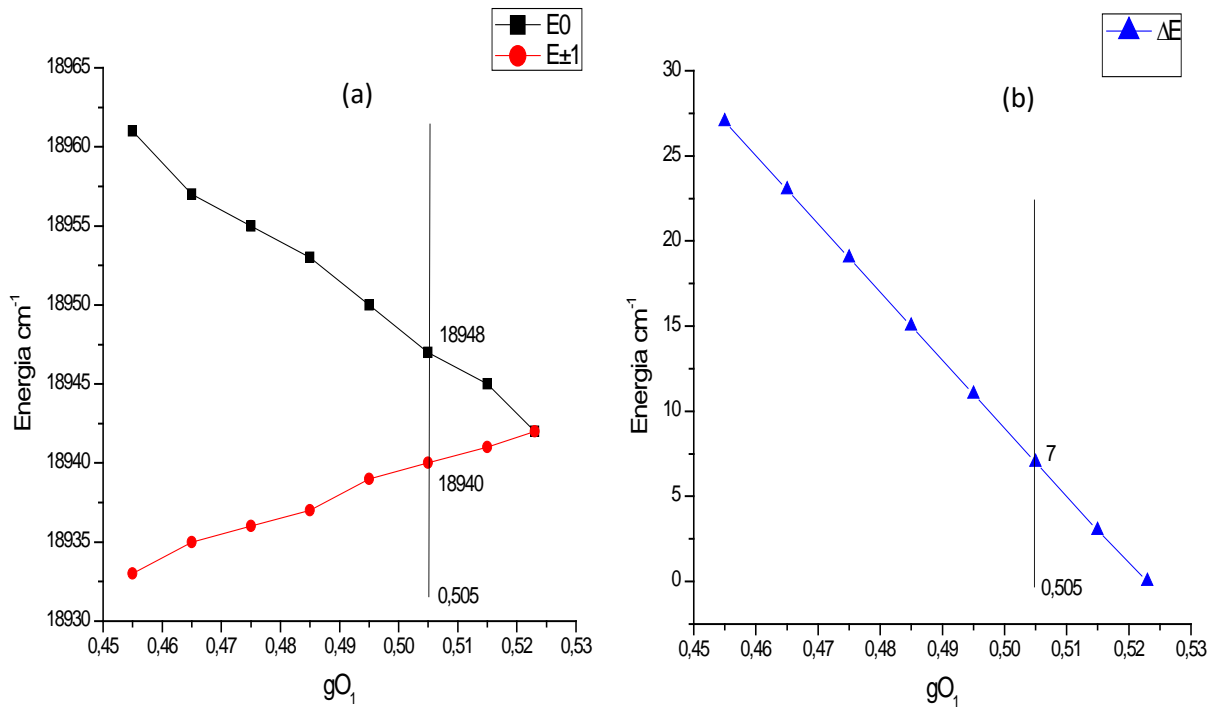
### 3.1.2 Desdobramento dos níveis de energia dos multipletos $^7F_1$ e $^5D_1$ em função do fator de carga $gO_1$ ( $Eu:La_2O_2S$ )

Avaliamos usando o MENN a dependência do desdobramento dos níveis de energia com a variação no fator de carga dos oxigênios  $gO_1$ , porém considerando que os somatórios dos fatores de carga devem ser iguais a valência do íon central (3) temos:  $gEu = gO + 3 \cdot gO_1 + 3 \cdot gS$  ou em função de  $gO$  temos:  $gO = gEu - 3gO_1 - 3 \cdot gS$ , fixando o fator de carga dos enxofres  $gS=0,33$ , construímos as figuras 1 e 2.



**Figura 9.** Comportamento do desdobramento do multipletto  $^7F_1$  em função do fator de carga  $gO_1$  ( $Eu:La_2O_2S$ ).





**Figura 10 (a,b): Comportamento do desdobramento do multipletto  $^5D_1$  em função do fator de carga  $gO_1$  ( $\text{Eu}:\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ ).**

De acordo com a figura 9, podemos observar que existe um comportamento linear dos níveis de energias em função do fator de carga. A reta em preto representa o estado fundamental do multipletto  $^7F_1$  que exibe o comportamento decrescente com aumento do fator de carga, podemos observar de acordo com a equação (2.21) que o valor de  $E_0$  é proporcional a  $B_0^2$  e este é inversamente proporcional a  $gO_1$  [28]. A reta em vermelho representa os primeiros estados excitados de energia  $E_{\pm}$ , os mesmos apresentam um crescimento em função do fator de carga, como podemos constatar nas equações (2.22 e 2.23) os valores de  $E_{\pm}$  dependem de  $B_0^2$  e  $B_2^2$ , porém como  $B_0^2 \gg B_2^2$  podemos descartar o segundo termo do lado direito das equações, resultando em uma relação apenas com  $B_0^2$ , consequentemente devido ao sinal negativo dos coeficientes das equações (2.22 e 2.23) acarreta no comportamento ascendente das intensidades de  $E_{\pm}$  em função de  $gO_1$ . Os valores 377  $\text{cm}^{-1}$ , 351  $\text{cm}^{-1}$  e 0,506 correspondem respectivamente aos  $E_0$ ,  $E_{\pm}$  e  $gO_1$  que reproduzem o desdobramento experimental 26  $\text{cm}^{-1}$ . As previsões de  $\Delta E$  foram calculadas a partir da equação (2.17).

As figuras 10(a,b) apresentam o comportamento dos níveis de energia do multipletto  $^5D_1$  em função do fator  $gO_1$ . É possível observar que o comportamento apresentado é similar ao que foi visto para o  $^7F_1$ , em função dos mesmos fatores já discutidos. Os valores 18948  $\text{cm}^{-1}$ , 18940

$\text{cm}^{-1}$  e 0,505 correspondem respectivamente aos valores de  $E_0$ ,  $E_{\pm}$  e  $gO_1$  que reproduzem o valor encontrado na literatura do desdobramento  $7\text{cm}^{-1}$ .

Foram realizados cálculos utilizando o PCEM e SOM de forma análoga ao que foi exposto para o Eu:  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  para demais compostos Eu:  $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$  (TR= Gd, Y, e Lu), variando os fatores de cargas e recobrimento. No entanto, devido a simetria do sitio e as propriedades similares do íon terras raras, os resultados encontrados estão de acordo com o que foi exposto para o Eu:  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ , ou seja, as previsões em função dos dois modelos citados não reproduzem satisfatoriamente os dados experimentais.

Portanto, em seguida serão exibidas as estruturas, simetria e os valores dos fatores de carga e recobrimento utilizados no modelo SOM em parceria com o método MENN que reproduziram os valores experimentais para os demais compostos.

### 3.1.3 Eu:Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S

A estrutura do sitio  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$  dopado com  $\text{Eu}^{+3}$  está representada na figura 9 (a), podemos observar que a mesma possui número de coordenação sete, contendo como primeiros vizinhos entorno do íon terra rara três íons enxofre e quatro oxigênios. De acordo com a figura 9 (b) considerando o eixo Z na direção de O, uma rotação de  $120^\circ$  nesse eixo resulta em uma configuração do sitio idêntica a original, resultando em uma simetria do tipo  $C_{3v}$ .

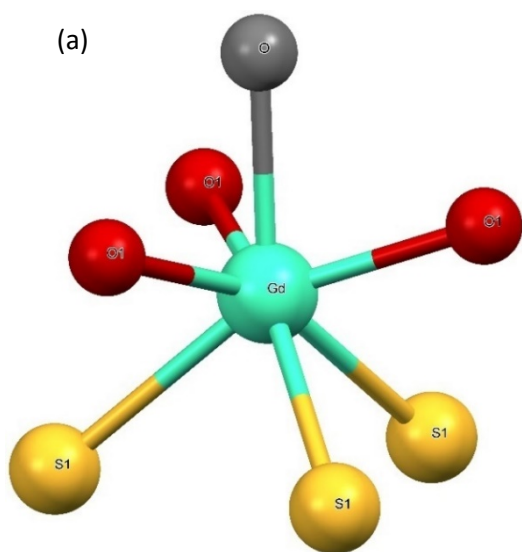


Figura 11 (a). Estrutura do Eu:Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S.

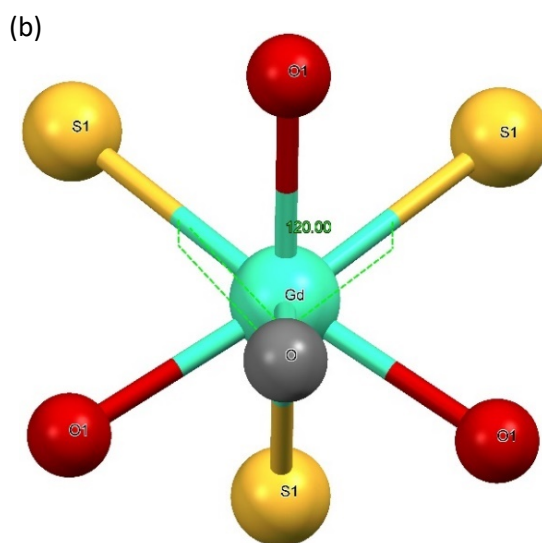


Figura 11 (b). Planos de simetria Eu:Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S.

As coordenadas do sitio estão na tabela 9.

**Tabela 8. Coordenadas dos primeiros vizinhos do Eu:Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S.**

	O	O <sub>1</sub>	O <sub>1</sub>	O <sub>1</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>1</sub>
<b>R (Å)</b>	2,399	2,329	2,329	2,329	2,852	2,852	2,852
<b>Θ</b>	0	72,70	72,69	72,68	128,77	128,76	128,78
<b>φ</b>	0	0	120,00	-120,00	60,01	-179,99	-60,01

Foram calculados para Eu:Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S em função dos dados da tabela 9 os parâmetros de campo cristalino ( $B_0^2, B_1^2, B_2^2$ ), os níveis de energia, o desdobramentos do multipletos  $^7F_1$  e  $^5D_1$ , e o fator de força do campo cristalino  $N_V$ , usamos como base de cálculos o modelos PCEM, SOM e MENN, os dois primeiros apesar de prever valores compatíveis com os dados experimentais exibe sinal negativo do parâmetro  $B_0^2$ , o que caracteriza inversão dos níveis de energia.. Para o enxofre o fator recobrimento é maior em comparação aos oxigênios devido a exibir maior caráter covalente utilizamos:  $\rho_S=0,143$  e  $\rho_O=\rho_{O_1}=0,056$ . Usando o MENN com valores diferentes para os fatores de cargas dos O e O<sub>1</sub> tendo em vista que os mesmos apresentam configurações diferentes, obtivemos os dados da tabela 10.

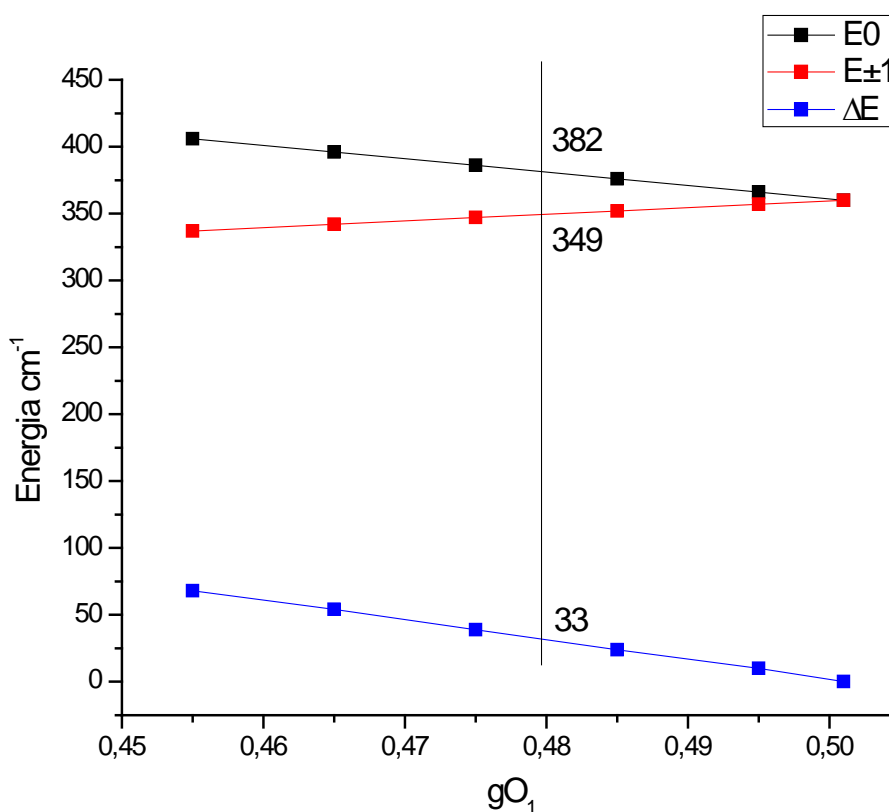
**Tabela 9. Energia dos multipletos de  $^7F_1$  e  $^5D_1$  do Eu:Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S.  $g_{S_1}=0,33$**

	$B_0^2$	$E_0$	$E_{\pm}$	$\Delta E$	$gO$	$gO_1$
<b>Experimental</b>	91	382 ( $^7F_1$ )	349	33	-	-
		18914 ( $^5D_1$ )	18906	8	-	-
<b>MENN</b>	96	382 ( $^7F_1$ )	349	33	0,543	0,457
		18992 ( $^5D_1$ )	18906	8	0,478	0,522

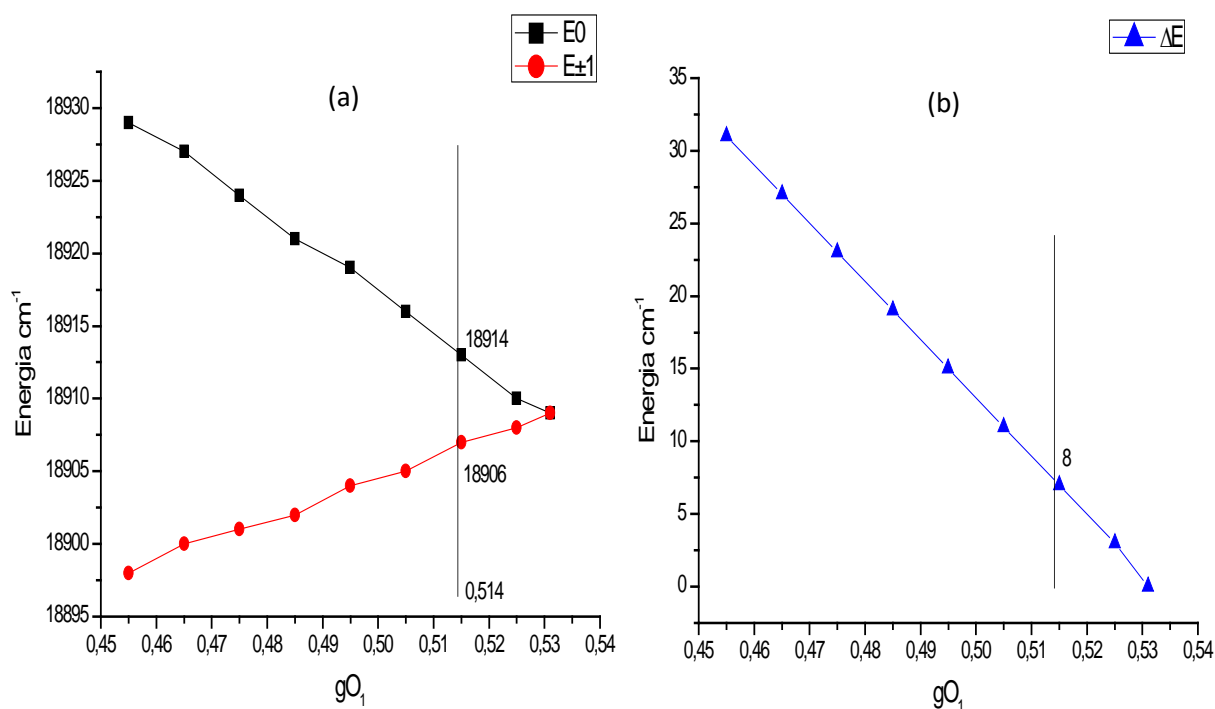
É possível observa na tabela 10 que foi possível reproduzir o valor experimental dos níveis de energia e desdobramento dos multipletos  $^7F_1$  e  $^5D_1$ . O somatório das cargas dos primeiros vizinhos foi igual a três, compatível com a carga do íon central. Já o parâmetro de força do campo cristalino apresentou a proporcionalidade esperado em função do desdobramento de acordo com a equação (2.17).

### 3.1.4 Desdobramentos dos níveis de energia dos multipletos ${}^7F_1$ e ${}^5D_1$ em função do fator de carga $gO_1$ ( $Eu:Gd_2O_2S$ )

Analizamos a variação do desdobramento dos multipletos  ${}^7F_1$  e  ${}^5D_1$  em função do fator de Carga  $gO_1$  mantendo os fatores  $\rho O = \rho O_1 = 0,056$ ,  $\rho S = 0,143$  e  $gS = 0,33$  constantes de acordo com a expressão  $gEu = gO + 3 \cdot gO_1 + 3 \cdot gS$  que representa que os somatórios das contribuições individuais dos fatores de carga dos primeiros vizinhos devem ser iguais a valência do íon central (3). Temos:



**Figura 12.** Comportamento do desdobramento do multiplet  ${}^7F_1$  em função do fator de carga  $gO_1$  ( $Eu:Gd_2O_2S$ ).



**Figura 13(a,b).** Comportamento do desdobramento do multipletto  $^5D_1$  em função do fator de carga  $gO_1$  (Eu:Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S).

Analisando a figura 12, podemos observar que as variações dos níveis de energia e do desdobramento para o multipletto  $^7F_1$  tem comportamento linear em função da variação do fator de cargas do oxigênio  $gO_1$ . Comprando as figuras 12 e 9 é notório a compatibilidade de ambas fato já esperado tendo em vista que a simetria dos compostos são similares. Novamente  $B_2^2$  apresenta valor nulo, a dependência se restringe apenas a  $B_0^2$  que tem valor inversamente proporcional a  $gO_1$  que justifica o comportamento ascendente da reta do primeiro estado excitado ( $E_{\pm}$ ) e descendente da reta do estado fundamental ( $E_0$ ). Os valores que estão evidenciados na figura 382 e 349  $\text{cm}^{-1}$  correspondem respectivamente aos valores de  $E_0$  e  $E_{\pm}$  que reproduzem o valor experimental do desdobramento  $\Delta E$  (33  $\text{cm}^{-1}$ ).

A figura 13 (a) exhibe o comportamento dos níveis de energia para o multipletto  $^5D_1$ , os mesmos apresentam comportamento aproximadamente linear e análogo a figura 10, o que retrata novamente à similaridade da dependência dos sítios. A figura (b) apresenta o desdobramento do  $^5D_1$  que estar de acordo com o exposto na figura 13(a). Os valores que estão em evidência nas figuras 13(a,b) (18914, 18906, 8  $\text{cm}^{-1}$  e 0,514 respectivamente  $E_0$ ,  $E_{\pm}$ ,  $\Delta E$  e  $gO_1$ ) correspondem a reprodução dos dados encontrados na literatura.

### 3.1.5 $\text{Eu:Y}_2\text{O}_2\text{S}$

As figuras 14(a,b) expõem a estrutura e a simetria dos sítios  $\text{Eu:La}_2\text{O}_2\text{S}$ , que apresentam número de coordenação igual a sete, contendo como primeiros vizinhos quatro oxigênios e três enxofres, com simetria  $C_{3v}$  tendo em vista que uma rotação de  $120^\circ$  entorno de O, (que consideramos como o eixo z) o sitio apresenta a mesma configuração original, a mesma apresenta ainda uma simetria vertical, considerando um plano que sobrepõem o conjunto de ligação O-Ln-S é possível observar que temos dois lados idênticos.

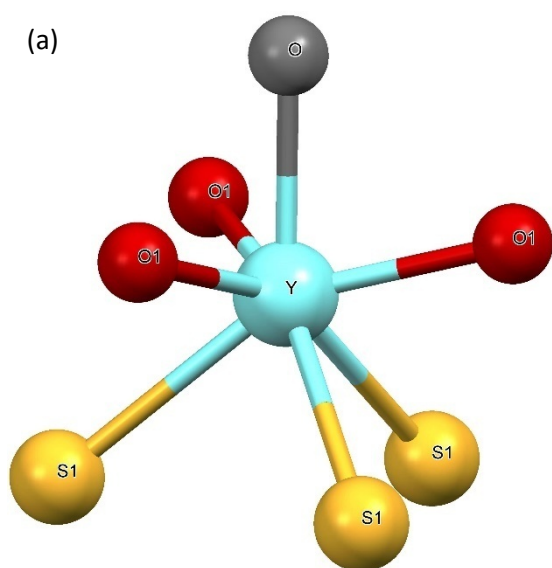


Figura 14 (a). Estrutura do  $\text{Eu:Y}_2\text{O}_2\text{S}$ .

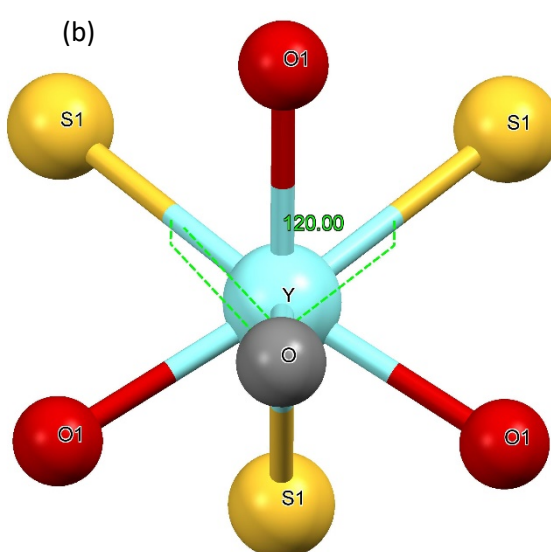


Figura 14(b). Planos de simetria  $\text{Eu:Y}_2\text{O}_2\text{S}$

Os valores das coordenadas dos primeiros vizinhos estão expostos na tabela 11

Tabela 10. Coordenadas dos primeiros vizinhos do  $\text{Eu:Y}_2\text{O}_2\text{S}$ .

	O	O <sub>1</sub>	O <sub>1</sub>	O <sub>1</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>1</sub>
<b>R (Å)</b>	2,277	2,239	2,238	2,238	2,841	2,841	2,841
<b>Θ</b>	0	75,31	73,31	73,31	130,36	130,36	130,36
<b>φ</b>	0	0	119,99	-119,99	60,00	180,00	-60,00

Para reproduzir fidedignamente os dados experimentais, usamos o MENN considerando  $gO \neq gO_1$  tendo em vista que existe uma diferença entre a simetria e distância em relação ao íon

central, quando comparamos O e O<sub>1</sub> na figura 14(a). Com base nas coordenadas expostas na tabela 11 foi obtido:

**Tabela 11. Energia multipletos dos  $^7F_1$  e  $^5D_1$  do  $\text{Eu:Y}_2\text{O}_2\text{S}$ ,  $\rho\text{O}=\rho\text{O}_1=0,056$ ,  $\rho\text{S}=0,143$ ,  $g\text{S}_1=0,33$ .**

	$B_0^2$	$E_0$	$E_{\pm}$	$\Delta E$	$g\text{O}$	$g\text{O}_1$
<b>Experimental</b>	101	385 ( $^7F_1$ )	347	38	-	-
		18902 ( $^5D_1$ )	18894	8	-	-
<b>MENN</b>	91	385 ( $^7F_1$ )	353	38	0.518	0.482
		18992 ( $^5D_1$ )	18896	8	0,506	0,494

Observando os dados da tabela 12, foi possível a reproduzir os dados experimentais dos níveis de energia e do desdobramento em função dos valores expostos para as cargas dos oxigênios. Novamente obtivemos a relação  $B_0^2 \gg B_1^2, B_2^2$  que corresponde a precisão dos resultados obtidos em função da utilização das equações dos modelos propostos (Auzel-Malta).

### 3.1.6 Desdobramento do multipletto $^7F_1$ em função do fator de carga ( $\text{Eu:Y}_2\text{O}_2\text{S}$ )

Para analisar o comportamento da intensidade dos níveis de energia e do desdobramento em foram construídas em função do fator de carga do oxigênio  $g\text{O}_1$  as figuras 15 e 16 (a,b). Considerando que o somatório das contribuições dos fatores de carga individuais de cada primeiro vizinho no sítio seja igual a valência do íon central, obtivemos a seguinte expressão  $g\text{Eu} = g\text{O} + 3 \cdot g\text{O}_1 + 3 \cdot g\text{S}$ . Fixamos o fator de carga do enxofre  $g\text{S}_1=0,33$  e do íon central  $g\text{TR}=3$ . Temos:

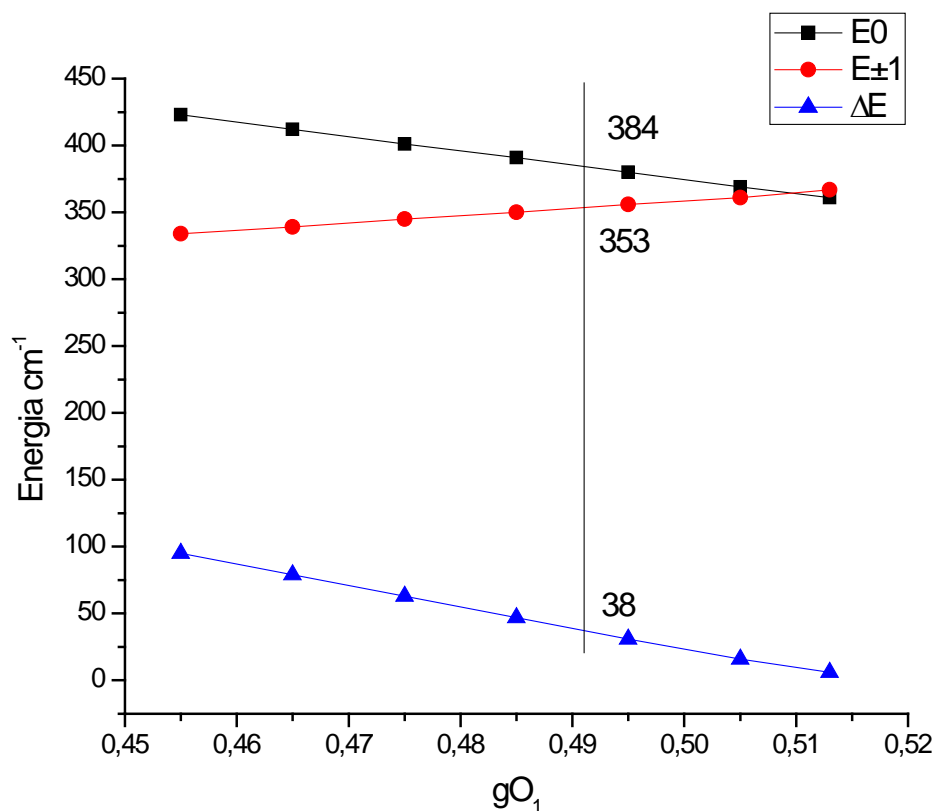


Figura 15. Comportamento do desdobramento do multipeto <sup>7</sup>F<sub>1</sub> em função do fator de carga gO<sub>1</sub> (Eu:Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S).

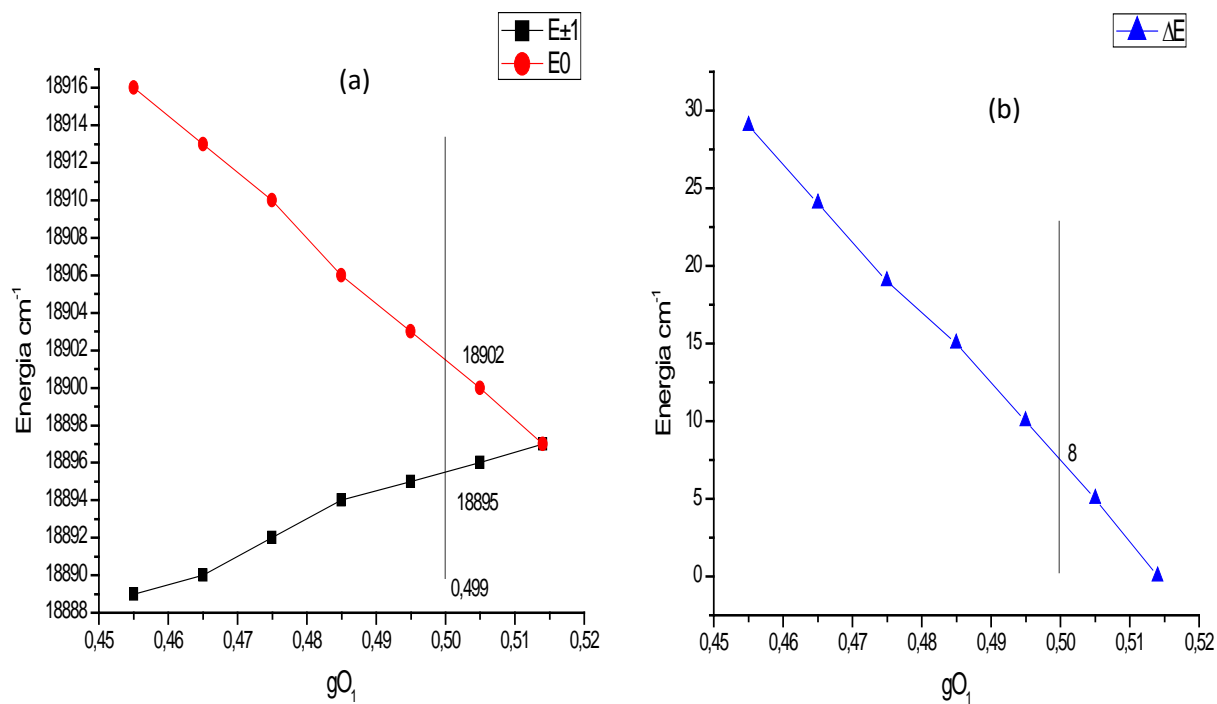


Figura 16 (a,b). Comportamento do desdobramento do multipeto <sup>5</sup>D<sub>1</sub> em função do fator de carga gO<sub>1</sub> (Eu:Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S).



Analisando a figura 15 temos que o comportamento dos níveis de energia e desdobramento do multipletto  $^7F_1$  em relação ao fator de carga  $gO_1$ , apresentando comportamento linear esperado, como os já observados para os demais compostos. Os valores em destaque  $E_{\pm}=353 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E_0= 384 \text{ cm}^{-1}$  e  $\Delta E=38 \text{ cm}^{-1}$  são as intensidades dessas grandezas relativas a reprodução do valor experimental

As Figuras 16 (a) e (b) exibem respectivamente a relação entre os níveis de energia  $E_0$  e  $E_{\pm}$  e desdobramento  $\Delta E$  do multipletto  $^5D_1$  com o fator de carga  $gO_1$  novamente análoga aos compostos já observados, encontramos um comportamento aproximadamente linear, decrescente para o nível fundamental  $E_0$ , e crescente para o primeiro nível excitado  $E_{\pm}$  em função ao fator de carga dos oxigênios, que foram calculados a partir das equações (2.21, 2.22 e 2.23), que são proporcionais a  $B_0^2$  e esses inversamente proporcionais a  $gO_1$  [28]. Os valores expostos 18902, 18895 e  $8 \text{ cm}^{-1}$  corresponde aos que melhor reproduzem os dados encontrados na literatura.

### 3.1.7 *Eu:Lu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S*

Para estudar a influência do campo cristalino sobre o íon central no composto *Eu:Lu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S* partimos do conhecimento da estrutura dos sítios desse composto, como está representado na figura 17 (a) que apresenta número de coordenação sete contendo 4 oxigênios e 3 enxofres. Na figura 17 (b) observamos os planos de simetria encontrado no sítio, considerando o eixo z na mesma direção de O, realizando um giro de  $120^\circ$  obtemos a mesma configuração original, temos ainda traçando um plano que corta O-Lu-S<sub>1</sub>, temos dos dois lados são iguais, temos por consequência um plano de simetria do tipo  $C_{3v}$ .

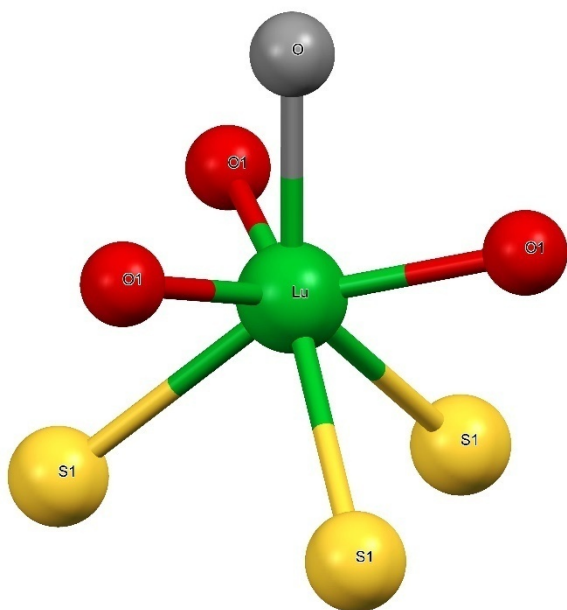


Figura 17 (a). Estrutura do Eu:Lu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S.

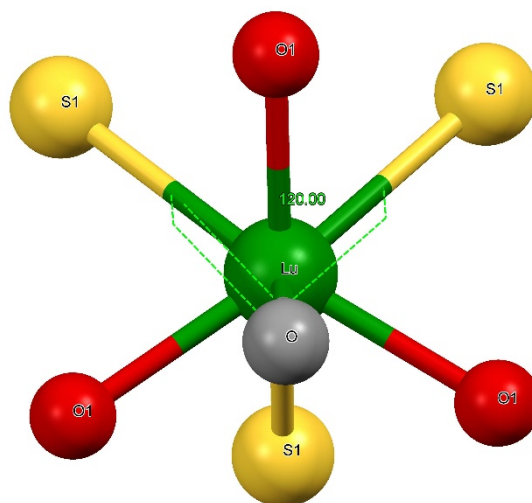


Figura 17 (b). Planos de simetria do Eu:Lu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S.

As coordenadas dos primeiros vizinhos estão na tabela 13.

Tabela 12. Coordenadas dos primeiros vizinhos do Eu:Lu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S.

	O	O <sub>1</sub>	O <sub>1</sub>	O <sub>1</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>1</sub>
<b>R (Å)</b>	2,251	2,218	2,218	2,218	2,816	2,816	2,816
<b>Θ</b>	0	74,92	74,91	74,91	130,50	130,50	130,50
<b>φ</b>	0	0	119,99	-119,99	60,00	180,00	-60,00

Com a finalidade de reproduzir fidedignamente os resultados experimentais dos níveis de energia e desdobramento, consideramos que os fatores de cargas  $gO \neq gO_1$ , tendo em vista que existe diferenças na distância em relação ao íon central e simetria quando comparamos O e O<sub>1</sub>. Os valores dos fatores de cargas que reproduziram dos dados encontrados na literatura estão expostos na tabela 14, os demais fatores foram  $gS=0,33$ , e  $\rho S=0,143$ ,  $\rho O=\rho O_1=0,056$ .

**Tabela 13. Energia dos multipletos  ${}^7F_1$  e  ${}^5D_1$  do  $\text{Eu:Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ ,  $\rho O = \rho O_1 = 0,056$ ,  $\rho S = 0,143$ ,  $gS_1 = 0,33$ .**

	$B_0^2$	$E_0$	$E_{\pm}$	$\Delta E$	$gO$	$gO_1$
<b>Experimental</b>	114	384 ( ${}^7F_1$ )	346	38	-	-
		18886 ( ${}^5D_1$ )	18880	6	-	-
<b>MENN</b>	129	384 ( ${}^7F_1$ )	346	38	0,508	0,492
		18886 ( ${}^5D_1$ )	18880	6	0,489	0,511

Utilizando o MENN com os valores dos fatores de carga para os oxigênios O e  $O_1$  que estão expostos na tabela 14 foram reproduzidos os valores níveis de energia e desdobramentos encontrados na literatura para ambos os multipletos. O fator de força do campo cristalino apresentou valores que estão de acordo com a proporcionalidade com o desdobramento conforme a equação (2.17.)

### 3.1.8 Desdobramentos dos níveis de energia dos multipletos ${}^7F_1$ e ${}^5D_1$ em função do fator de carga $gO_1$ ( $\text{Eu:Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ )

Com objetivo de observar o comportamento dos níveis de energia dos estados e o desdobramento  $\Delta E$ , em função do fator de carga  $gO_1$  para o  $\text{Eu:Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ , elaboramos as figuras 18 e 19(a,b) para os respectivos multipletos  ${}^7F_1$  e  ${}^5D_1$ . Utilizamos seguinte equação  $gEu = gO + 3. gO_1 + 3. gS$  que representa que a soma da contribuição individual dos fatores de carga de todos primeiros vizinhos que devem ser iguais a carga do íon central temos:

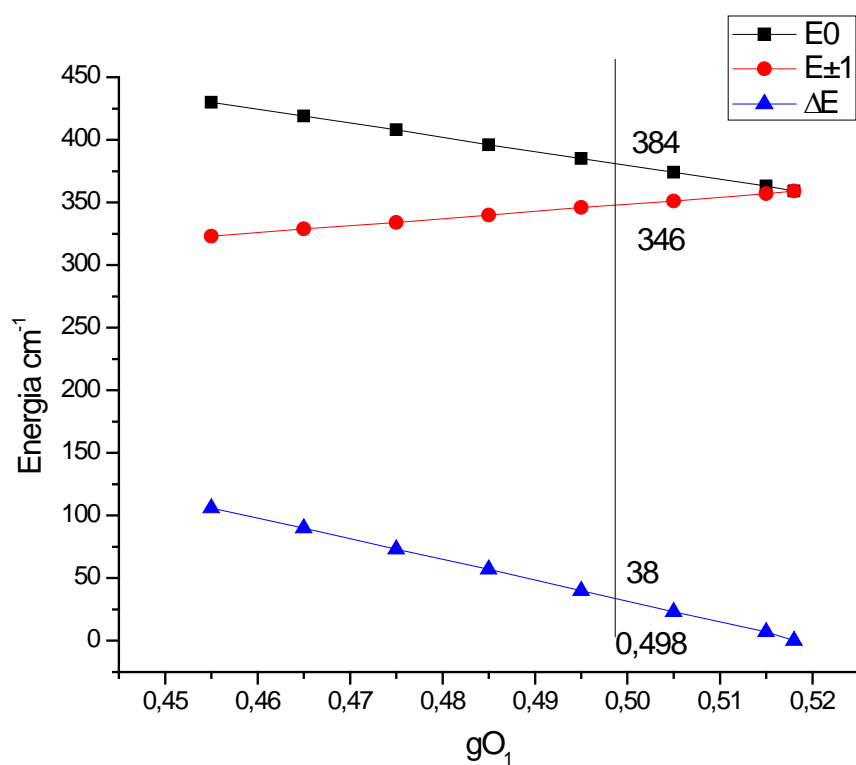


Figura 18. Desdobramento do multipletto  ${}^7F_1$  em função do fator de carga  $gO_1$  ( $\text{Eu:Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ ).

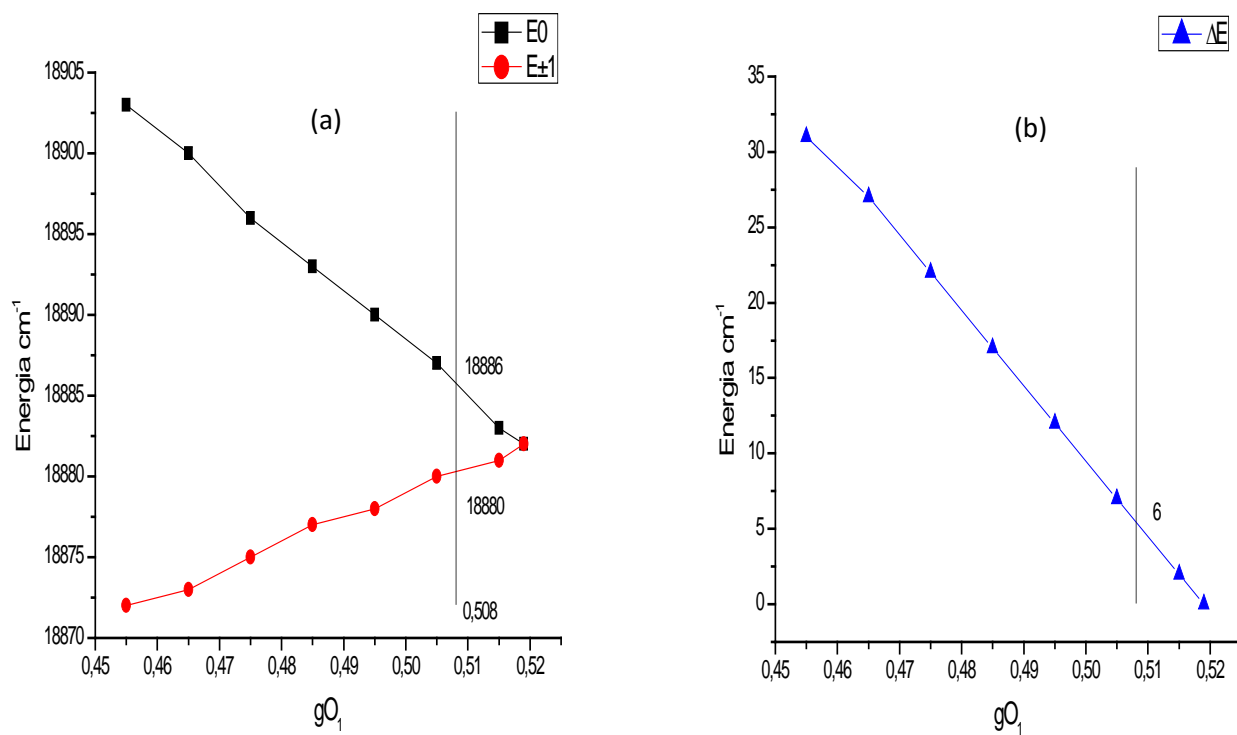


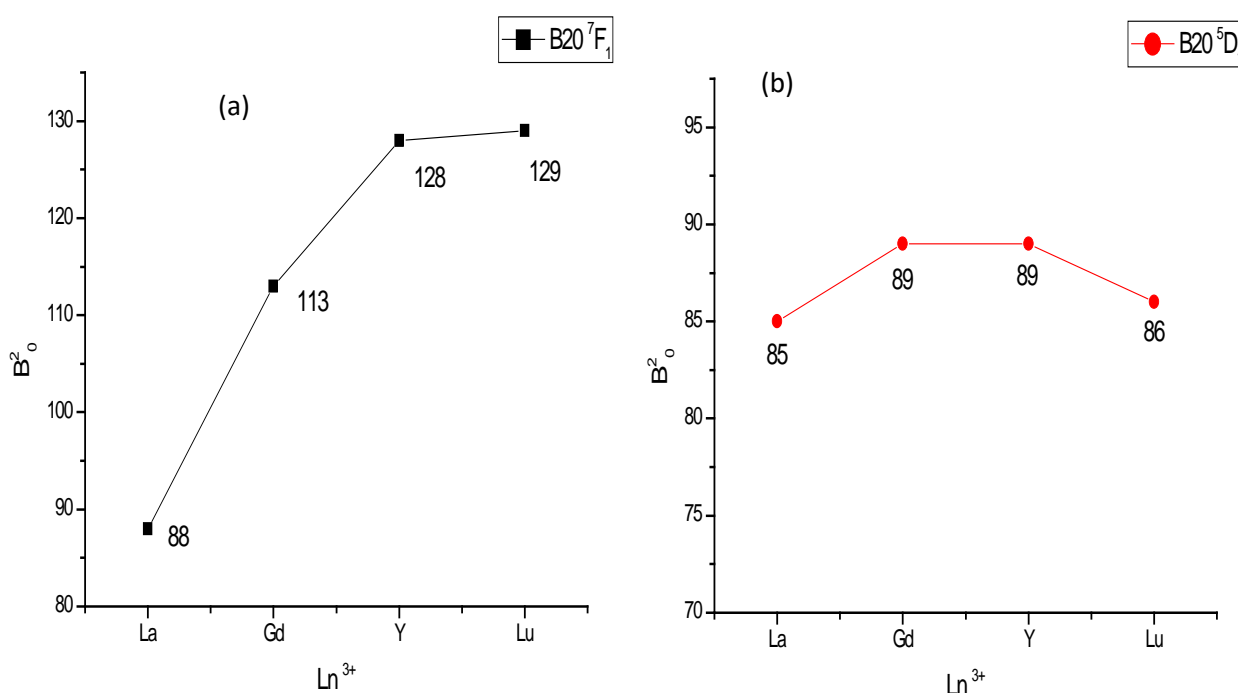
Figura 19. Desdobramento do multipletto  ${}^5D_1$  em função do fator de carga  $gO_1$  ( $\text{Eu:Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ ).

De acordo com a figura 18 os níveis de energia e o do desdobramento do multipeto  $^7F_1$  exibe comportamento linear em função do fator de carga  $gO_1$  análogo aos demais compostos. Os valores 384 e 346  $\text{cm}^{-1}$  e 0,498 correspondem respectivamente aos valores de  $E_0$ ,  $E_{\pm}$  e  $gO_1$  que reproduzem o valor experimental do desdobramento 38  $\text{cm}^{-1}$ .

Na figuras 19(a,b) temos a relação dos níveis de energia e desdobramento com  $gO_1$  para o multipeto  $^5D_1$  observamos comportamento similar aos demais compostos. Os valores que melhor reproduziram os dados encontrados na literatura 18886, 18880, 8  $\text{cm}^{-1}$  e 0,508 são respectivamente os valores  $E_0$ ,  $E_{\pm}$ ,  $\Delta E$  e  $gO_1$ .

### 3.1.9 Parâmetro de campo cristalino $B_0^2$ em função do Lantanídeo central.

As figuras 20 (a) e (b) mostram os valores do parâmetro de campo cristalino  $B_0^2$ , que reproduz o valor dos desdobramentos encontrados na literatura para ambos multipletos  $^7F_1$  e  $^5D_1$ .



**Figura 20.(a,b). Parâmetros de campo cristalino dos multipletos  $^7F_1$  e  $^5D_1$  em função do tipo de íon central.**

Consideramos na construção das figuras 20 (a, b) a ordem decrescente dos raios iônicos para dos íons terras raras. Os valores dos parâmetros de campo cristalinos  $B_0^2$  desses íons

depende da simetria e da configuração do sítio, e estão relacionados com a intensidade do campo cristalino tendo em vista que os cálculos dos mesmos são determinados em função  $\gamma_q^{k*}$  que é a parte do potencial devido aos primeiros vizinhos. Para o multiplete  $^7F_1$  representado na figura 20 (a), observamos que os valores de  $B_0^2$  cresce à medida que o raio iônico diminui, tendo em vista que  $\gamma_q^{k*}$  é inversamente proporcional ao cubo da distância inter-iônica como podemos observar nas equações (2.8a e 2.11). A figura 20 (b) é relativa ao multiplete  $^5D_1$  observamos que os íons  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ , e  $\text{Y}^{3+}$  exibem comportamento de acordo com esperado, com  $B_0^2$  aumentando com o decréscimo do raio iônico, com exceção do  $\text{Lu}^{3+}$ . Uma possível justificativa para essa discrepância pode ser decorrente de valores incorretos apresentado na literatura [31], tendo em vista que os dados para o lutécio apresentam incoerência, exibindo maior valor para o  $B_0^2$  e menor desdobramento.

# Capítulo 4

## 4 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

No presente trabalho dos modelos utilizados o PCEM em todos os compostos estudados apresentou valores com razoável precisão para os níveis de energia e desdobramento dos multipletos. Porém, foram obtidos valores negativos para o parâmetro de campo cristalino  $B_0^2$ , que caracteriza a inversão na posição dos níveis de energia. Como esse modelo leva em consideração ligações com caráter exclusivamente iônica o somatório das cargas dos primeiros vizinhos é bem superior em reação a do íon central, que justifica as discrepâncias encontradas com esse modelo, de modo, que em função das previsões apresentadas por esse modelo é possível concluir que o mesmo não é adequado para descrever o comportamento dos níveis de energia e desdobramento dos íons terras raras em estudo.

O modelo SOM diferentemente do PCEM, leva em consideração que as ligações entre os íons apresentam um certo caráter covalente, apresentando fatores de carga em uma posição intermediária entre os primeiros vizinhos e o íon central. As previsões usando o SOM apresentaram resultado de modo geral mais próximos dos encontrados na literatura quando comparados com o PCEM. Dependendo do valor adotado para os fatores de cargas obtivemos valores positivos para o parâmetro  $B_0^2$  que garante de acordo com a literatura a ordem correta dos níveis de energia. Com modelo SOM utilizamos fatores de carga igual a valências dos primeiros vizinhos e adotamos valores para esses fatores de modo que o somatório destes fossem compatíveis com a carga do íon central. Observamos que nesse últimos caso os valores das previsões foram bem mais satisfatórios, caracterizado que realmente existe caráter covalente das ligações entre os íons e os fatores de cargas que provoca o efeito de campo cristalino sobre os eletros 4f do íon central deve realmente se encontrar em uma posição intermediária entre os íons. Por tanto em relação ao PCEM o SOM apresenta valores que mais próximos dos valores experimentais, no entanto, não consegui reproduzir fidedignamente os valores.

Os resultados encontrados na literatura foram reproduzidos satisfatoriamente quando usamos o modelo SOM com o método MENN. Ajustando os fatores de carga de modo que o somatório das contribuições individuais dos primeiros vizinhos seja idêntico a carga do íon central, e de recobrimento levando em consideração o maior caráter covalente das ligações que envolve o íon enxofre, fenomenologicamente obtivemos os valores que corresponde a nossa



finalidade. Usando o mesmo modelo construímos para cada composto separadamente figuras relacionando os níveis de energia e o desdobramento com a variação do fator de carga  $gO_1$ , os compostos em estudo apresentaram comportamentos similares exibindo uma relação aproximadamente linear, condição esperada de acordo com as equações envolvidas nos respectivos cálculos. Em última análise construímos duas figuras que relaciona a intensidade do fator de campo cristalino  $B_0^2$ , que corresponde a reprodução dos desdobramentos experimentais, em função dos íons terras raras, obedecendo a ordem decrescente dos raios iônicos para ambos os multipletos, observamos que para o  $^7F_1$  encontramos curiosamente uma curva semelhante com uma logarítmica, já o  $^5D_1$  não apresentou um padrão definido.

Por tanto, dos modelos utilizados o MENN recebe destaque, tendo em vista, que suas previsões estão de acordo com o que era esperado. No entanto, esse modelo apresenta algumas limitações, como nas previsões para parâmetros de campo cristalino com  $k > 2$ .

Como perspectiva, vamos verificar a quebra da sequência crescente na magnitude do  $B_0^2$  em função do

## 5 REFERÊNCIAS

- [1] BÜNZLI, J.G.; HUANG, C. Lanthanide luminescence for biomedical analyses and imaging. *Chemical Reviews*, v. 110(n. 5), p. 2729-2755, 2010.
- [2] MARTINS, R. F.; SILVA, R. F.; GONÇALVES, R. R.; SERRA, O. A. Luminescence in Colorless, Transparent, Thermally Stable Thin Films of Eu<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup>  $\beta$ -diketonates in Hybrid Inorganic–Organic Zinc-based Sol–Gel Matrix. *Journal of Fluorescence*, vol. 20, p. 739-743, 2010.
- [3] FILHO, P.C.; SERRA, O. A. Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas. *Química Nova*, Vol. 37, (n. 4), p.753-760, 2014.
- [4] GREEDAN, J. E.; ZHENG, Z. Rare earth elements and materials. *Encyclopedia of Physical Science and Technology*. Vol. 3, p. 1–22, 2001.
- [5] MARTINS, T.S; ISOLANI, P.C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. *Química Nova*, vol. 28 (n. 1), p. 111-117, 2005.
- [6] LEE, J.D. *Química inorgânica não tão concisa*. Tradução da 4ª ed inglesa. São Paulo: Edgard Blücher, 1999.
- [7] DRAKE, G.W.F. Springer handbook of atomic, molecular, and optical physics. *Springer*: Vol. 1, p. 1504, 2006.
- [8] WYBOURNE, B.G. Spectroscopic properties of rare earths. *Intercience Publishers*, 1964.
- [9] TANNER P.A.; HÄNNINEN, P.; HÄRMÄ, H. Lanthanide Luminescence, Springer Series on Fluorescence. *Springer*: Berlin Heidelberg, vol. 7, p.183–233, 2011.
- [10] SOLE, G. J.; BAUSA, L.E.; JAQUE, D. An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids. *Wiley*, England, 2005.
- [11] MALTA, L. O; FAUCHER, M; CARO, P. Transições 4f  $\leftrightarrow$  4f Hiper sensitivas a Mudanças no Meio. *Revista Brasileira de Física*. v. 11, (n.1), 1981.
- [12] BINNEMANS, K.; GÖRLLER WALRAND, C. Handbook on the Physics and Chemistry of rare earths, *Elsevier Science*, Heverlee-Leuven, Bélgica: B. V. vol. 23, 1996.
- [13] ATKINS, P. W.; PAULA, J. *Físico-química*. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008
- [14] JUDD, BR, Optical absorption intensities of rare-earth ions. *Physical Review* Vol.: 127 (n.3) p 750, 1962.
- [15] OFELT, G. S, J. Intensities of crystal Spectra of rare-earth ions. *Chemical Physics*, Vol. 37, (n.3), p 511, 1962.
- [16] TANNER, P.A. *Lanthanide Luminescence in Solids*. Berlin Heidelberg: Springer. 2010

- [17] NAOE, A, Pequenos notáveis, nanomateriais luminescentes têm aplicação ampliada, Ed. Tecnologia, USP Online Destaque-2014.
- [18] LIU, G.; JACQUIER, B. Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials, Tsinghua University Press and Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005.
- [19] SOUZA, A. Cristais fluoretos contendo íons lantanídeos: estudo dos parâmetros de campo cristalino e dos níveis de energia. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Sergipe, 2008.
- [20] JESUS, R. Aplicação de modelos de campo cristalino a materiais microporosos dopado com európio. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de Sergipe, 2011
- [21] AUZEL, F.; MALTA, O.L. A. Scalar crystal field strength parameter for rare-earth ions: meaning and usefulness, *Journal Physique*, Vol. 44, p. 201-206, 1983.
- [22] CARNALL, W.; CROSSWHITE, H.; CROSSWHITE, H. Energy level structures and transition probabilities of the trivalent lanthanides in LaF<sub>3</sub>. The Johns Hopkins University, v. 1, p. 34, 1970
- [23] BEZERRA, M.F.O.; SANTOS M.A.C.; MONTEIL, A.; CHAUSSEDENT S. Theoretical investigation of the 7F<sub>1</sub> level splitting in a series of Eu<sup>3+</sup> doped oxides matrixes, *Optical Materials*, vol. 30, (n.7), p. 1013–1016, 2008.
- [24] SANTOS, M. A. C. Electrostatic equilibrium and charge factors in lanthanide complexes. *Chemical Physics Letters*, v. 455, p. 339–342, 2008.
- [25] GÖRLLER-WALRAND, C.; BINNEMANS, K. Handbook on the Physics and Chemistry of rare earths. [S.l.]: Elsevier Science B, 1996.
- [26] MALTA, O.L., Theoretical crystal-field parameters for the YOCl: Eu<sup>3+</sup> system. A simple overlap model. *Chemical Physics Letters*, vol. 88, p. 353 - 356, 1982.
- [27] PORCHER, P.; SANTOS, M.A.C.; MALTA, O.L.; Relationship between phenomenological crystal field parameters and the crystal structure: The simple overlap model. *Chemical Physics Letters*, vol. 1, p. 397-405, 1999
- [28] MALTA, O. A simple overlap model in lanthanide crystal-field theory. *Chemical Physics Letters*, v. 87, p. 27–29, 1982
- [29] MALTA, O.L.; BATISTA, H.J.; CARLOS, L.D.; Overlap polarizability of a chemical bond: a scale of covalency and application to lanthanide compounds. *Chemical Physics*, vol 282. P. 21-30, 2002.
- [30] AXE, J. D.; BURNS, G. Influence of covalency upon rare-earth ligand field splittings. *Physical Review*, v. 152, p. 331–340, 1966.
- [31] SOVERS, O. J.; YOSHIOKA, T. Host Cation Effects on the Fluorescence Spectrum of Eu<sup>3+</sup> in Oxysulfides. *Chemical Physics*, Vol. 51 (n.12), p. 5330, 1969.